ZEITSCHRIFT
FÜR
PHYSIKALISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

HERAUSGEGEBEN VON

M. BODENSTEIN · K. F. BONHOEFFER · G. JOOS · K. L. WOLF

ABTEILUNG B:
CHEMIE DER ELEMENTARPROZESSE
AUFBAU DER MATERIE



45. BAND HEFT 4 FEBRUAR 1940

AKADEMISCHE VERLAGSGESELLSCHAFT M. B. H., LEIPZIG

Der Bezugspreis beträgt pro Band RM. 26.80

Z. physik. Chem. (B)

Printed in Germany

Inhalt.

Seite

Bei der Schriftleitung eingegangene Arbeiten:

Bemerkung.

Von sämtlichen Abhandlungen erhalten die Herren Mitarbeiter 75 Gratisseparate, weitere 125 Sonderdrucke auf Wunsch gegen Erstattung der Druckkosten. Werden noch mehr Sonderdrucke gewünscht, so muß der Bogenpreis des Heftes berechnet werden. Es wird deshalb in solchen Fällen eine vorherige Anfrage empfohlen.

Wir machen ausdrücklich darauf aufmerksam, daß Korrekturkosten nur in Höhe von 10% der Satzkosten übernommen werden. Entstehen höhere Kosten, so müssen sie von den Herren Autoren getragen werden.

Sodann möchten wir bitten, bei den Korrekturen an der Rechtschreibung sowie an der Interpunktion nichts zu ändern, da die Druckerei angewiesen ist, die zwischen den chemischen Zeitschriften festgelegte Rechtschreibung zu benutzen.

Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn an den Beginn jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengestellt werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Manuskripte erbeten an:

Herrn Prof. Dr. Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstr. 1, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. F. Bonhoeffer, Leipzig C1, Linnéstr. 2, bzw.
Herrn Prof. Dr. Joos, Göttingen, Am Kreuz 13, bzw.
Herrn Prof. Dr. K. L. Wolf, Halle/Saale, Mühlpforte 1.

Besprechungsexemplare bitten wir direkt dem Verlag zuzusenden!

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 111: Gesättigte heterocyclische Verbindungen.

Von

K. W. F. Kohlrausch und A. W. Reitz.

(202. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 4 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die Raman-Spektren mehrerer heterocyclischer gesättigter Substanzen mitgeteilt. Und zwar von Trithioformaldehyd, *N*-Methyl-, *N*-Äthyl-, *N*-Phenylpyrrolidin; ferner von Äthylenimin, Trimethylenoxyd, Tetramethylenimin, Tetramethylenoxyd; für die letztgenannten vier Ringe wurden auch Messungen des Polarisationszustandes durchgeführt. In der Diskussion der Ergebnisse werden die einschlägigen Symmetrieverhältnisse, das modellmäßige Verhalten der Kettenschwingungen und der *CH*-Schwingungen bei Ringverengerung, und der Einfluß der Koppelung zwischen Ketten- und *CH*-Schwingungen besprochen. Mit der so gewonnenen Erwartung wird das tatsächlich beobachtete Verhalten der Ringspektren qualitativ verglichen und schließlich für den einfachsten Fall, für den Dreierring, die vollständige Zuordnung durchgeführt.

Von den gesättigten heterocyclischen Systemen wurden bisher nur einige Vertreter der Sechser-Ringe, sowie das leicht zugängliche Äthylenoxyd spektroskopisch bearbeitet. Wegen des Interesses, das solchen Ringen vom Chemiker sowohl, als vom Spektroskopiker entgegengebracht wird, haben wir mit Freuden zugegriffen, als sich uns durch das Entgegenkommen der I. G. Farben, Leverkusen, die Möglichkeit bot, einige bisher noch nicht bearbeitete Systeme mit niedriger Ringgliederzahl zu untersuchen.

Wir berichten in dieser Abhandlung über die Raman-Spektren von Trithioformaldehyd, Äthylenimin, Trimethylenoxyd, Tetramethylenoxyd, Tetramethylenimin, sowie von einigen Derivate des letzteren, nämlich von *N*-Methyl-, *N*-Äthyl-, *N*-Phenylpyrrolidin. Die an den Stammkörpern gewonnenen Ergebnisse halten wir für wichtig genug, um für sie, entgegen unserer sonstigen Gepflogenheit, die vollständigen Streuspektren im Anhang tabellarisch mitzuteilen. Auch Polarisationsmessungen wurden für sie durchgeführt und deren Resultate im Anhang zusammengestellt.

Wir benutzen diese Gelegenheit, um unseren herzlichen Dank auszusprechen: Herrn Dr. O. Bayer (Leverkusen) für die freundliche

Vermittelung der Mehrzahl der obengenannten Substanzen, ferner Herrn Dr. L. Kahovec für die chemische Vorbehandlung derselben, und für die präparative Darstellung des Trimethylenoxyds und endlich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die unsere Arbeiten in materieller und apparativer Hinsicht unterstützt.

Diskussion der Ergebnisse.

Im Hinblick auf die Vervollständigung, die unsere Kenntnis über die Schwingungsspektren gesättigter Ringe durch die im Anhang mitgeteilten Versuchsergebnisse erfahren hat, halten wir es nun für angebracht, einen Überblick über das allgemeine Verhalten solcher schwingender Systeme zu geben. Obgleich dabei in manchen Belangen auf bildliche oder tabellarische Darstellungen früherer Arbeiten verwiesen werden könnte, wollen wir dies zur Erleichterung der Lesbarkeit vermeiden und mindestens für alles das, was für das Verständnis der folgenden Ausführungen wesentlich ist, die Unterlagen hier beibringen. Durch die Besprechung der Symmetrieverhältnisse, der Formen der Ketten- und CH-Schwingungen und ihrer ungefähren Frequenzhöhen stellen wir eine modellmäßige Erwartung zusammen, mit der die experimentellen Ergebnisse zu vergleichen sind.

A. Die Symmetrieverhältnisse.

In Tabelle A sind die Symmetrieverhältnisse und -übergänge für den Fall angegeben, daß in Cyclohexan, Cyclopentan, Cyclobutan, Cyclopropan eine CH_2-Gruppe durch das O-Atom ersetzt wird. Dabei wird vorausgesetzt, daß Cyclohexan in der Sesselform vorliegt; das nichtebene Pentamethylenoxyd hat als Symmetrieelement nurmehr die durch das O-Atom und die gegenüberliegende Methylengruppe gehende Ebene, die senkrecht zur x-Achse gedacht ist. Die übrigen Polymethylenoxyde besitzen die Symmetrie C_{2v} mit der zur y-Achse senkrechten Molekülebene σ_y und der durch das O-Atom gehenden σ_x-Ebene; die Schnittgerade beider Ebenen ist die zweizählige Achse C_2^z. In den carbocyclischen Verbindungen ist dementsprechend und zum Unterschied von der sonst üblichen Anordnung der Achsen die mehrzählige Drehachse C_p ($p=3, 4, 5, 6$) in die y-Richtung gelegt.

In Tabelle A sind in den Spalten 1 und 1′ Klassenbezeichnung, Symmetrieeigenschaften und Auswahlregel für die einzelnen Schwingungsklassen, in den Spalten 2 und 2′ die Aufteilung der $3N-6$ Schwingungsformen auf die einzelnen Klassen angegeben. Zu ebenen

Kettenschwingungen gehören die Frequenzen ω_i, zu nichtebenen die Frequenzen Γ_i; dabei wurde im Falle des Sechserringes so bezeichnet, wie wenn er ein ebenes Gebilde wäre. Zu den Schwingungen der Methylengruppen gehören die Zeichen δ (Deformation und Knickung) und ν (Valenz), wenn sie in der CH_2-Ebene ausgeführt werden, sowie γ (Knickung und Verdrillung), wenn dies nicht der Fall ist (vgl. Abb. 1, unterste Zeile). Ein Doppelindex neben einer Frequenz bedeutet Entartung zweier Schwingungsformen. In der Mittelspalte 3 wird durch Verbindungsstriche angedeutet, wie bei Verlust der C_p^y-Achse die Schwingungsklassen der höher symmetrischen Strukturen in die der nieder symmetrischen übergehen; bezüglich der Besetzung der Klassen ist dabei zu beachten, daß beim Ersatz der CH_2-Gruppe durch O jeweils zwei CH-Bindungen und damit sechs CH-Frequenzen verloren gehen.

B. Die Schwingungsformen.

In Abb. 1 sind die schematisierten Formen für die Kettenschwingungen der Ringe mit sechs, fünf, vier und drei Gliedern zusammengestellt, wobei aber Cyclohexan als eben angenommen wurde. Die Bezifferung für die nicht ebenen Γ_i- und für die ebenen ω_i-Schwingungen entspricht der von Tabelle A und ist die gleiche,

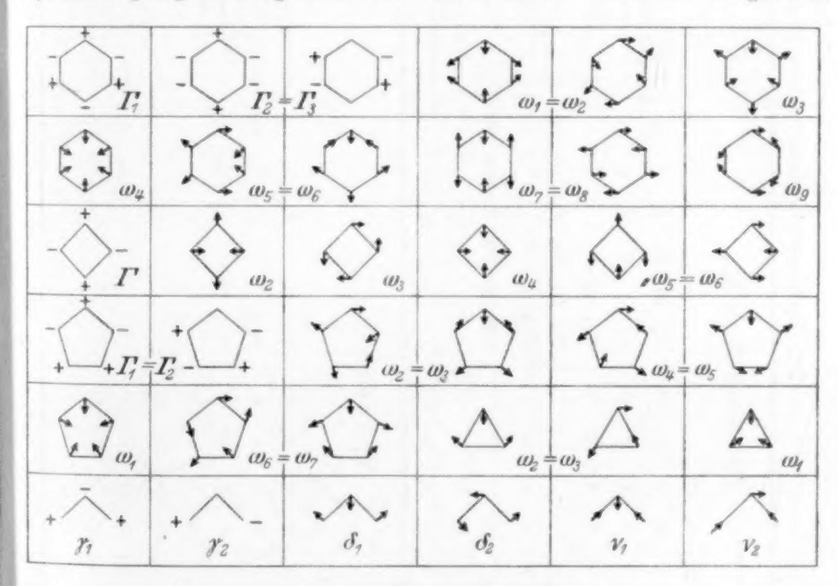


Abb. 1. Schematisierte Schwingungsformen der **ebenen** Ketten C_6, C_5, C_4, C_3 sowie der Methylengruppe CH_2.

Tabelle A.
Die Symmetrieverhältnisse in ausgewählten, gesättigten Ringen.

Cyclohexan $D_{3d} \equiv S_{6v}$

	C_3^y	σ_v	i			
A_{1g}	s	s	s	p	ia	Γ_1 ω_4 δ_1 δ_2 ν_1 ν_2
A_{2u}	s	s	as	v	a	ω_3 δ_1 δ_2 ν_1 ν_2
E_g	e	e	s	dp	ia	$\omega_{1,2}$ $\omega_{7,8}$ γ_{11} γ_{22} δ_{11} δ_{22} ν_{11} ν_{22}
E_u	e	e	as	v	a	$\Gamma_{2,3}$ $\omega_{5,6}$ γ_{11} γ_{22} δ_{11} δ_{22} ν_{11} ν_{22}
A_{1u}	s	as	as	v	ia	ω_9 γ_1 γ_2
A_{2g}	s	as	s	v	ia	γ_1 γ_2

Pentamethylenoxyd C_s

			σ_x	
Γ_1 Γ_2 ω_1 ω_3 ω_4 ω_6 ω_7 $3\delta_1$ $3\delta_2$ $3\nu_1$ $3\nu_2$ $2\gamma_1$ $2\gamma_2$	p	a	s	A'
ω_2 ω_5 ω_8 ω_9 Γ_3 $2\delta_1$ $2\delta_2$ $2\nu_1$ $2\nu_2$ $3\gamma_1$ $3\gamma_2$	dp	a	as	A''

Cyclopentan D_{5h}

	C_5^y	σ_x	σ_y				
A_1'	s	s	s	p	ia	ω_1	δ_1 ν_1
C'	e	e	s	v	a	$\omega_{2,3}$	γ_{11} δ_{11} ν_{11}
D'	e	e	s	dp	ia	$\omega_{4,5}$ $\omega_{6,7}$	γ_{11} δ_{11} ν_{11}
A_2'	s	as	s	v	ia		γ_1
A_2''	s	as	as	v	ia		γ_2
D''	e	e	as	v	ia	$\Gamma_{1,2}$	γ_{22} δ_{22} ν_{22}
C''	e	e	as	dp	ia		γ_{22} δ_{22} ν_{22}
A_1''	s	s	as	v	a		δ_2 ν_2

Tetramethylenoxyd C_{2v}

				σ_x	σ_y	
ω_1 ω_3 ω_5 ω_7	$2\gamma_1$ $2\delta_1$ $2\nu_1$	p	a	s	s	A_1
ω_2 ω_4 ω_6	$2\gamma_1$ $2\delta_1$ $2\nu_1$	dp	a	as	s	B_1
Γ_2	$2\gamma_2$ $2\delta_2$ $2\nu_2$	dp	ia	as	as	A_2
Γ_1	$2\gamma_2$ $2\delta_2$ $2\nu_2$	dp	a	s	as	B_2

1 2 3 2' 1'

Tabelle A (Fortsetzung).

Cyclobutan D_{4h}	C_4^{y}	σ_x	σ_y														σ_x	σ_y	Trimethylenoxyd C_{2v}
A_{1g}	s	s	s	p	ia	ω_4		δ_1	ν_1										
B_{1g}	as	s	s	dp	ia	ω_2		δ_1	ν_1		ω_2 ω_4 ω_5	γ_1	$2\delta_1$	$2\nu_1$	p	a	s	s	A_1
E_u	e	e	s	v	a	$\omega_{5.6}$	γ_{11}	δ_{11}	ν_{11}										
A_{2g}	s	as	s	v	ia		γ_1				ω_3 ω_6	$2\gamma_1$	δ_1	ν_1	dp	a	as	s	B_1
B_{2g}	as	as	s	dp	ia	ω_3	γ_1												
A_{1u}	s	as	as	v	ia		γ_2												
B_{1u}	as	as	as	v	ia		γ_2					$2\gamma_2$	δ_2	ν_2	dp	ia	as	as	A_2
E_g	e	e	as	dp	ia		γ_{22}	δ_{22}	ν_{22}										
A_{2u}	s	s	as	v	a			δ_2	ν_2		Γ	γ_2	$2\delta_2$	$2\nu_2$	dp	a	s	as	B_2
B_{2u}	as	s	as	v	ia	Γ		δ_2	ν_2										

Cyclopropan D_{3h}	C_3^{y}	σ_x	σ_y														σ_x	σ_y	Äthylenoxyd C_{2v}
A_1'	s	s	s	p	ia	ω_1		δ_1	ν_1		ω_1 ω_2	γ_1	δ_1	ν_1	p	a	s	s	A_1
E'	e	e	s	dp	a	$\omega_{2.3}$	γ_{11}	δ_{11}	ν_{11}										
A_2'	s	as	s	v	ia		γ_1				ω_3	γ_1	δ_1	ν_1	dp	a	as	s	B_1
A_1''	s	as	as	v	ia		γ_2					γ_2	δ_2	ν_2	dp	ia	as	as	A_2
E''	e	e	as	dp	ia		γ_{22}	δ_{22}	ν_{22}										
A_2''	s	s	as	v	a			δ_2	ν_2			γ_2	δ_2	ν_2	dp	a	s	as	B_2
1						2				3	2'				1'				

wie in den Originalarbeiten, bzw. wie in S.R.E. II, § 9. Die Schwingungsformen $\delta_1 \nu_1 \nu_2$ der untersten Zeile sind die der freien Methylengruppe; die Formen $\gamma_1 \gamma_2 \delta_2$ sind nur für die gebundene Methylengruppe möglich. Ein näheres Eingehen auf diese Verhältnisse dürfte sich erübrigen.

Versuche am mechanischen Modell zur Ermittelung der Formen und Frequenzen ebener Ringschwingungen, findet man für den Sechserring bei TRENKLER[1]), für den Fünferring bei REITZ[2]), für den Viererring bei TRENKLER[3]), für die Dreimassensysteme ebenfalls bei TRENKLER[4]).

C. Die modellmäßig errechneten Frequenzen der ebenen Kettenschwingungen.

Die Modelle werden als Valenzkraftsysteme aufgefaßt. Da für den gewellten Sechserring noch keine Frequenzformeln abgeleitet wurden, wurde auch hier Cyclohexan in erster Näherung als ebenes System behandelt. Man findet die für die hochsymmetrischen Ringe verwendeten Frequenzformeln in S.R.E. II, § 9 unter Nr. 7, 14, 18 und 21 angegeben. Für die $C \cdot C$-Federkraft wurde unter Anpassung an die Verhältnisse am nahezu ungespannten ebenen Fünferring (Cyclopentan, $\omega_1 = 886$) der Wert $F(C \cdot C) = 4{\cdot}65 \cdot 10^5$ Dyn/cm, und für die winkelerhaltende Konstante der Wert $D = F/10$ gewählt. Als Modellfrequenzen für die Kohlenwasserstoffe erhält man dann in cm^{-1}:

Ebenes(!) Cyclohexan: $\omega_{1,2} = 491$; $\omega_3 = 826$; $\omega_4 = 754$; $\omega_{5,6} = 968$; $\omega_{7,8} = 1267$; $\omega_9 = 1306$.

Cyclopentan: $\omega_{6,7} = 611$; $\omega_1 = 886$; $\omega_{2,3} = 1082$; $\omega_{4,5} = 1248$.

Cyclobutan: $\omega_2 = 673$; $\omega_3 = \omega_4 = 1065$; $\omega_{5,6} = 1167$.

Cyclopropan: $\omega_{2,3} = 1052$; $\omega_1 = 1306$.

Die gleichen Frequenzformeln wie für die Cycloparaffine wurden für die Polymethylenimine bzw. -oxyde verwendet; dazu wurde die beim Übergang der Bindungen $C \cdot C$ nach $C \cdot N$ bzw. $C \cdot O$ zu erwartende Erhöhung der Federkraft zweier Ringbindungen auf das 1·103- bzw. 1·180fache[5]), ebenso wie die Steigerung der Masse einer CH_2-Gruppe auf die Massen 15 bzw. 16 der Imingruppe bzw. des Sauer-

[1]) F. TRENKLER, Physik. Z. **37** (1936) 338. [2]) A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 363. [3]) F. TRENKLER, Proc. Indian Acad. Sci. **8** (1938) 383. [4]) F. TRENKLER, Physik. Z. **36** (1935) 162. [5]) Berechnet aus dem Verhältnis der Federkräfte in Propan, Dimethylamin und Dimethyläther (vgl. K. W. F. KOHLRAUSCH, Mh. Chem. **68** (1936) 349).

stoffatomes auf alle beteiligten Ringbindungen bzw. Massen gleichmäßig verteilt. Bezüglich der entarteten Frequenzen wurde angenommen, daß sie, wenn überhaupt, nur wenig aufspalten. Dies ist allerdings nur ein grobes Näherungsverfahren. Die Mühe, die an eine genauere Berechnung der Kettenfrequenzen der Systeme C_{2v} aufgewendet werden müßte, hätte aber wenig Wert, wenn nicht gleichzeitig die Koppelung mit den γ- und $\delta(CH)$-Frequenzen berücksichtigt werden könnte (vgl. weiter unten); dann hätte man es aber selbst in den hochsymmetrischen Systemen schon mit unhandlichen Frequenzgleichungen vom (vgl. Tabelle A) vierten und fünften Grad zu tun.

Die Ergebnisse dieser Zahlenrechnung sind weiter unten in Abb. 3 derart graphisch dargestellt, daß im RAMAN-Effekt verbotene bzw. depolarisierte Schwingungen als längs- bzw. quergestrichelte Linien eingezeichnet wurden. Überdies wurden — nur um daran zu erinnern, daß auch Ketten-Γ-Frequenzen vorhanden sein sollen — im tiefen Frequenzgebiet die entsprechenden Linien mit willkürlicher Frequenzhöhe, aber unter Beachtung der Auswahlvorschriften von Tabelle A eingetragen.

D. Die *CH*-Frequenzen und ihr Koppelungseinfluß auf die Kettenfrequenzen.

Wie man in Tabelle A erkennt, gehören zur totalsymmetrischen Klasse der ebenen Carbocyclen stets drei Schwingungen, und zwar die Pulsationsschwingung der Kette, eine *CH*-Deformations- und eine *CH*-Valenzschwingung. Die allgemeine, für ebene Ringe beliebiger Ringgliederzahl gültige Schwingungsgleichung für diese Klasse, wurde bei KOHLRAUSCH und SEKA[1]) angegeben und ist in S.R.E. II, S. 76 unter Nr. 25 nachzulesen[2]). Um an einem Beispiel den Einfluß der Koppelung zwischen *CH*- und Kettenfrequenzen zu demonstrieren, wurde diese kubische Schwingungsgleichung für die Ringgliederzahl $k = 6, 5, 4, 3, 2$ ausgewertet und zwar mit Kraftkonstanten, die wieder den Verhältnissen in Cyclopentan möglichst angepaßt wurden. Dabei zeigt sich, daß man jetzt einen gegenüber Abschnitt C etwas größeren Wert für $F(C \cdot C)$ zu wählen hat, nämlich $F = 4{\cdot}89$, ferner $f(CH) = 4{\cdot}78$ und $d(CH) = 0{\cdot}525 \cdot 10^5$ Dyn/cm.

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SEKA, Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936) 729.

[2]) Dort ein übersehener Druckfehler: Der Hilfswinkel γ ist nicht durch $360/k$, sondern durch $360/2\,k$ definiert (k = Ringgliederzahl).

Tabelle D_1.

Frequenzen und Potentialverteilung für die totalsymmetrische Klasse.

	$k=6$	$k=5$	$k=4$	$k=3$	$k=2$
ω_a	2943	2945	2951	2961	2973
$U(F)$	0·6%	0·8%	1·2%	2·2%	3·6%
$U(f)$	99·2	98·9	98·5	97·5	96·0
$U(d)$	0·2	0·3	0·3	0·3	0·4
ω_b	759	875	1022	1167	1237
$U(F)$	93·6%	89·0%	79·1%	50·8%	29·1%
$U(f)$	0·2	0·4	0·4	0·4	—
$U(d)$	6·2	10·6	20·5	48·8	70·9
ω_c	1432	1453	1493	1596	1733
$U(F)$	5·7%	9·8%	21·1%	47·0%	67·2%
$U(f)$	0·4	0·9	1·0	2·1	3·5
$U(d)$	93·9	89·3	77·9	50·9	29·3
ω_0	834	980	1180	1445	1669

In Tabelle D_1 ist das Ergebnis der Auswertung zusammengestellt; da man bei der Auflösung der kubischen Gleichung von vornherein nicht weiß, welche Wurzeln zu den erwarteten Schwingungsformen (ω-, δ-, ν-Schwingung) gehören, sind die errechneten Frequenzen zunächst mit ω_a, ω_b, ω_c bezeichnet. Allerdings erkennt man an der Frequenzhöhe allein schon sofort, daß ω_a zur ν_1-Schwingung gehört. Bei ω_b und ω_c ist die Zuordnung, wenn man nur nach der Frequenzhöhe urteilt, weniger sicher und, wie sich zeigt, an einer Stelle (für $k=2$) auch irreführend. Daher wurde die Potentialverteilung berechnet, die angibt, wieviel Prozente der gesamten in die Schwingung hineingesteckten Energie U auf die Beanspruchung der einzelnen rücktreibenden Kräfte F, f, d entfallen. Die erhaltenen Zahlen bestätigen erstens, daß ω_a mit ν_1 zu identifizieren ist, da hier fast ausschließlich die Feder $f(CH)$ beansprucht wird; sie zeigen weiter, daß für $k=6, 5, 4$ die Frequenz ω_b zur Ketten-, ω_c zur CH-Deformationsschwingung δ_1 gehört. Für $k=3$, in welchem Fall die Kräfte F und d sowohl bei ω_b als bei ω_c fast gleichartig beansprucht werden, ist eine eindeutige Zuordnung nicht möglich; für $k=2$ dagegen gehört ω_b zur CH-Deformations-, ω_c zur Pulsationsschwingung der Kette. Und zwar wird dieses eigenartige Verhalten, das man sonst häufig bei stetiger Änderung der schwingenden Massen beobachten kann, hier nur durch Veränderung der geometrischen Verhältnisse (stetige Änderung des Hilfswinkels γ) der schwingenden Gebilde hervorgerufen.

Ein besseres Verständnis für diese Verhältnisse vermittelt die zeichnerische Darstellung in Abb. 2, in der die Frequenzen ω_a, ω_b, ω_c in den ausgezogenen Kurven als Funktion des Winkels im k-Eck eingetragen sind; die gestrichelten Linien geben an, wie sich die entkoppelten Eigenfrequenzen — die Pulsation ω_0 mit $f=d=0$ (unterste Zeile von Tabelle D), die CH-Deformation δ_0 mit $F=f=0$, die CH-Valenzschwingung mit $F=d=0$ — dabei ändern, wobei natürlich δ_0 und ν_0 konstant bleiben. Man sieht, wie durch die Koppelung insbesondere die Eigenfrequenzen δ_0 und ω_0 auseinander gedrängt werden bis zu den ausgezogenen Kurven, die sich, weil zu Schwingungen

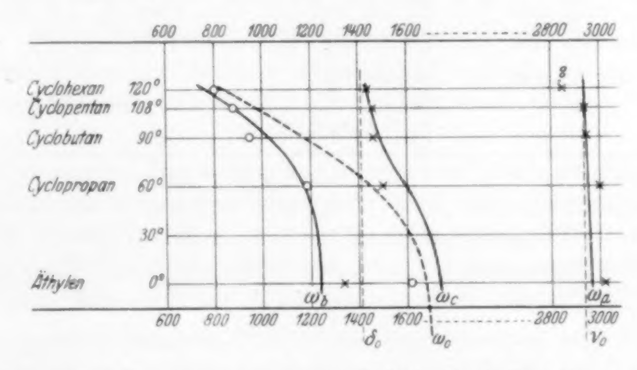


Abb. 2. **Ausgezogene Kurven:** ω_a, ω_b, ω_c **aus Tabelle** D_1 **als Funktion des Vieleckswinkels. Gestrichelt: Die entkoppelten Frequenzen** ν_0, δ_0, ω_0. **Die eingetragenen Kreise und Kreuze gehören zu Beobachtungswerten.**

gleicher Rasse gehörig, nicht so wie die gestrichelten Kurven überkreuzen, sondern einander ausweichen. Dabei wechselt aber (vgl. Tabelle D_1) die Schwingung ihren Charakter; oberhalb 60° ist ω_b, unterhalb 60°, ω_c nach Frequenzgang und Frequenzhöhe für ω_0 „charakteristisch", und für δ_0 gilt das Umgekehrte. — Die am Molekül beobachteten Pulsationsfrequenzen, die an Intensität und hoher Polarisation kenntlich sind, sind in Abb. 2 als Ringe eingetragen, die δ_1- und ν_1-Frequenzen, deren Identifizierung nur für Äthylen und Cyclopropan als gesichert anzusehen ist, als Kreuze.

Die starken Frequenzverschiebungen, die in diesem Beispiel durch die enge Koppelung einer Ketten- mit einer CH-Deformationsschwingung eintreten, werden sich auch in allen anderen Fällen einstellen, wenn die gekoppelten Eigenfrequenzen nahe beisammen liegen. Die Vernachlässigung dieses Koppelungseinflusses bei der näherungs-

weisen Berechnung der Kettenfrequenzen im Abschnitt C, und bei den nun zu besprechenden Erwartungswerten für die restlichen *CH*-Frequenzen $\delta_2, \gamma_1, \gamma_2, \nu_2$ kann unter Umständen merkliche Fehler bedingen.

Diese letzteren Erwartungswerte beschaffen wir uns, indem wir mit Hilfe der von WAGNER[1]) abgeleiteten Formeln für das Valenzkraftsystem X_2CH_2 unter Einsetzung passender Konstanten die nicht totalsymmetrischen Frequenzen (bei WAGNER $\omega_5, \omega_6, \omega_7, \omega_8$; bei uns $\gamma_2, \nu_2, \delta_2, \gamma_1$) für verschiedene Werte des Winkels *XCX*, und zwar für 2β = Tetraederwinkel, 90°, 60° und 0° berechnen. Man erhält für $X = CH_2$ und mit $f_1(C \cdot H) = 4{\cdot}78$, $f_2(C \cdot C) = 4{\cdot}89$, $f_{12} = 0$, $d_3 = 0{\cdot}366$, $\sphericalangle HCH = 109°\,28'$, $s_1(CH) = 1{\cdot}08$, $s_2(C \cdot C) = 1{\cdot}54$, $m_1 = 1$, $m_2 = 14$, $M = 12$ die Werte der Tabelle D_2.

Tabelle D_2.

Kettenwinkel	$2\beta = 109°\,28'$	90°	60°	0°	
Verdrillungsschwingung	$\gamma_2 = 1176$	1059	806	250	cm⁻¹
asymmetrische Valenzschwingung	$\nu_2 = 3015$	3015	3017	3020	„
Knickschwingung	$\delta_2 = 835$	1011	1256	1504	„
Knickschwingung	$\gamma_1 = 1474$	1337	1055	772	„

Auch hier zeigt sich also eine zum Teil starke Abhängigkeit der Frequenzen der Methylengruppe von der Winkelung der Kette $C \cdot C \cdot C$; zusammengenommen mit den Aussagen in Tabelle D_1 ergibt sich: Mit abnehmendem Winkel 2β nehmen δ_1, ν_1, ν_2 schwach, δ_2 stark zu, dagegen nehmen γ_1 und γ_2 stark ab.

Um zu prüfen, inwieweit diese Aussagen mit der Erfahrung übereinstimmen, vergleichen wir das *CH*-Frequenzspektrum eines Methylenderivates X_2CH_2 mit jenem des Äthylens. Ersteres wurde von WAGNER (loc. cit.) analysiert, letzteres von einer Anzahl von Autoren, zuletzt von DE HEMPTINNE und MANNEBACK[2]). Es ergibt sich:

	δ_2	γ_2	γ_1	δ_1	ν_1	ν_2
Für Cl_2CH_2	740	1148	1255	1417	2985	3045
Für $H_2C : CH_2$	?	0 (Rot.)	950	1344	3019	3069
		~ 800	950	1444	2988	3107

Als zu vergleichendes Methylenderivat hätte eigentlich Propan gewählt werden müssen, da die *CH*-Frequenzen *X*-abhängig sind und

[1]) J. WAGNER, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69. [2]) M. DE HEMPTINNE und C. MANNEBACK, Proc. Indian Acad. Sci. **9** (1939) 286.

obige Rechnung für $X = CH_2$ durchgeführt wurde; jedoch erschweren in Propan die CH-Frequenzen der Methylgruppen die Zuordnung. Beim Äthylen stehen in der oberen Zeile die zu gleichphasigen, in der unteren die zu ungleichphasigen Schwingungen der beiden Methylengruppen gehörigen Frequenzen. — Vergleicht man mit den in Tabelle D_1 und D_2 für $2\beta = 109° 28'$ und $2\beta = 0$ angegebenen Zahlen, so sieht man, daß durch die Rechnung der Übergang des CH-Spektrums vom Methylenderivat zum Äthylen, trotz der extremen Verschiedenheit der beiden verglichenen Strukturen, mindestens der Größenordnung nach richtig wiedergegeben wird.

E. Der Vergleich von Erwartung und Beobachtung.

In den beiden Abb. 3 und 4 sind die im Abschnitt C modellmäßig errechneten Kettenspektren und die beobachteten Raman-Spektren eingetragen. Die Spektren Nr. 5, 6, 9 und 11 sind dem Anhang dieser Arbeit entnommen, die übrigen aus früheren Mitteilungen, für welche die Literatur weiter unten angegeben wird; die Polarisationsmessungen an Piperidin stammen von Chauduri[1]). Spektrum Nr. 7 ist nicht das des Cyclobutans selbst, sondern eine Zusammenstellung der in Cyclobutylderivaten als lagenkonstant gefundenen Frequenzen, also im wesentlichen das Spektrum des Cyclobutylradikals. Das Raman-Spektrum des Trimethylenimins ist leider noch nicht bekannt, was eine empfindliche Lücke in der experimentellen Systematik bedeutet; der Viererring ist also derzeit eigentlich nur durch Trimethylenoxyd vertreten.

Bezüglich der Molekülspektren in Abb. 4 muß zunächst darauf verwiesen werden, daß die Polymethylenimine Nr. 2, 5 und 11 durchwegs Anomalien in den NH-Valenzfrequenzen aufweisen. An Stelle einer NH-Frequenz um 3340 treten ihrer zwei auf:

Piperidin	Pyrrolidin	Äthylenimin
3110 und 3339[2])	3304 und 3351	3240 und 3311

Vielleicht handelt es sich um die Wirkung der Bildung von Wasserstoffbrücken; bei Äthylenimin stellen sich aber, wie weiter unten gezeigt wird, auch im tiefen Frequenzbereich Anomalien ein.

Vergleicht man nun die Abb. 3 und 4, so kann man wohl sagen, daß auch hier, wie in so vielen anderen Fällen, das Typische an den

[1]) B. K. Chauduri, Indian J. Physics 1 (1937) 203.

[2]) Anmerkung bei der Korrektur: 3339 wurde in Abb. 4 versehentlich nicht eingezeichnet.

Abb. 3.

Abb. 3. Die Kettenspektren der ebenen Ringmodelle nach Abschnitt C. Ausgezogene bzw. quergestrichelte bzw. längsgestrichelte Linien gehören zu polarisierten bzw. depolarisierten bzw. verbotenen Frequenzen. Die Γ-Frequenzen wurden nicht berechnet.

Abb. 4.

Abb. 4. Die Molekülspektren. Für mit Stern bezeichnete Substanzen liegen Polarisationsmessungen vor; in diesem Fall bedeutet Querstrichelung bzw. Ringelung: Depolarisation bzw. fehlende Polarisationsangabe. Unsichere Frequenzen sind durch ? gekennzeichnet.

Molekülspektren durch das Valenzkraftmodell richtig beschrieben wird; insbesondere, wenn man sich auf die Valenzfrequenzen der Ketten beschränkt, für die die richtige Wahl der wenig gesicherten Deformationskonstanten D und G nur eine geringe Rolle spielt. Was die Einzelheiten anbelangt, so verweisen wir auf die Diskussion der Sechserringe in Mitteilung 54[1]) und 62[2]), der Fünferringe in Mitteilung 57, 79 und 81[3]), des Cyclobutylradikals in Mitteilung 71[4]), der Dreierringe auf die Literatur im folgenden Abschnitt. Am wenigsten geklärt erscheinen uns die Verhältnisse beim Viererring; bevor aber nicht Ultrarot- und RAMAN-Spektrum des hochsymmetrischen Kohlenwasserstoffes selbst bekannt sind, hat eine eingehendere Analyse wenig Aussichten.

Am häufigsten bearbeitet wurde der Dreierring; gerade in diesem Falle, der uns wegen der in der nächsten Mitteilung zu besprechenden Spektren von Äthylenoxydderivaten derzeit besonders interessiert, sind wir in einigen wenigen Punkten mit den Ergebnissen der bisherigen Analyse nicht ganz einverstanden und widmen den letzten Abschnitt einer kurzen Besprechung der einschlägigen Verhältnisse.

F. Der Dreierring.

In den Tabellen F_1 und F_2 sind zunächst alle bisher vorliegenden spektroskopischen Ergebnisse für Cyclopropan und Äthylenoxyd zusammengestellt. Die Autoren sind: L.B.W. = LESPIEAU, BOURGUEL und WAKEMAN[5]), K.K. = KOHLRAUSCH und KÖPPL[6]), B. = BONNER[7]), A. = ANANTHAKRISHNAN[8]), H.A.A. = HARRIS, ASHDOWN und ARMSTRONG[9]), K.A.H. = KING, ARMSTRONG und HARRIS[10]), Sl. = SLEATOR[11]), L. = LINNETT[12]), L.G. = LESPIEAU und GREDY[13]); T.M. = TIMM und

[1]) K. W. F. KOHLRAUSCH und W. STOCKMAIR, Z. physik. Chem. (B) **31** (1936) 382. [2]) L. KAHOVEC und K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. (B) **35** (1937) 29. [3]) A. W. REITZ, Z. physik. Chem. (B) **33** (1936) 179; **38** (1937) 275, 381. [4]) K. W. F. KOHLRAUSCH und R. SKRABAL, Anzeiger Akad. Wiss. Wien **1936**, Nr. 16. Mh. Chem. **70** (1937) 377. [5]) R. LESPIEAU, M. BOURGUEL und R. WAKEMAN, Bull. Soc. chim. France **51/52** (1932) 400. [6]) K. W. F. KOHLRAUSCH und F. KÖPPL, Z. physik. Chem. (B) **26** (1934) 209. Vgl. auch KOHLRAUSCH und SKRABAL, loc. cit. [7]) L. G. BONNER, J. chem. Physics **5** (1937) 704. [8]) R. ANANTHAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **4** (1936) 82. [9]) L. HARRIS, A. A. ASHDOWN und R. T. ARMSTRONG, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 852. [10]) G. W. KING, R. T. ARMSTRONG und L. HARRIS, J. Amer. chem. Soc. **58** (1936) 1580. [11]) W. W. SLEATOR, vgl. Anmerkung 10 in Zitat 6. [12]) J. W. LINNETT, J. chem. Physics **6** (1938) 692. [13]) R. LESPIEAU und B. GREDY, Bull. Soc. chim. France **53** (1933) 769.

Tabelle F_1. Cyclopropan.

Raman (flüssig)				Ultrarot (Gas)			
L.B.W.	K.K.	H.A.A.	A.	K.A.H.	Sl.	B.	L.
—	—	? 382 (ss)	—	—	—	—	—
—	729 (1/2)	745 (s)	736 (0, *dp*)	—	675 (st)*)	671 (m)*)	—
867 (m)	864 (7 b)	869 (sst)	863 (8 b, *dp*)	—	870 (st)*)	860 (sst)*)	860 (sst)*)
—	—	1022 (m)	—	1020 (st)	—	1021 (sst)*)	1041 (st)
1188 (sst)	1184 (12)	1191 (sst)	1187 (15, *p*)	—	—	—	—
—	—	—	—	—	1400 (st)	—	—
1439 (s)	1439 (2 b)	1437 (m)	1434 (2 b, *dp*)	1425 (m)	1437 (m)	1429 (st)	1435 (mst)*)
—	—	1454 (m)	—	—	—	—	—
—	—	1505 (s)	1503 (0, *p*)	—	—	—	—
—	—	2856 (s)	2852 (1/2, *p*)	—	nicht aufgelöstes Band	—	—
—	—	2952 (s)	2952 (1, *p*)	2950 (m)		—	—
3011 (st)	3008 (8)	3013 (m)	3010 (10, *p*)	—		—	—
3029 (st)	3026 (8)	3030 (m)	3028 (10, *p*)	—		—	3049 (sst)
3076 (s)	3078 (3 b)	3079 (m)	3080 (6 b, *dp*)	—		3086 (st)	—

*) Bande mit *P*-, *Q*-, *R*-Zweig.

Tabelle F_2. Äthylenoxyd.

Raman (flüssig)					Ultrarot (Gas)	
L.G.	T.M.	B.	A.	K.R.	B.	L.
—	—	—	—	? 509 (0, ?)	—	—
—	—	—	—	704 (0, ?)	696 (s)	673 (s)
808 (6)	807 (0)	807	807 (8 b, *dp*)	806 (5 b, 0·84)	804 (ss)	807 (s)
869 (6)	873 (1)	867	869 (8 b, *dp*)	863 (5 b, 0·82)	862 (sst)*)	867 (sst)
—	—	—	—	1023 (0, ?)	—	—
1119 (3)	1128 (1)	1123	1122 (5, *p*)	1120 (4, 0·24)	1134 (st)	—
—	—	—	1159 (2 b, *dp*)	1153 (1, *dp*)	—	1168 (st)
—	—	—	—	? 1252 (00, ?)	—	—
1269 (6)	1268 (5)	1269	1270 (15, *p*)	1267 (10, 0·09)	1255 (sst)*)	1271 (st)*)
—	—	—	—	? 1379 (0, ?)	—	—
—	—	—	—	1469 (0, *dp*)	—	1453 (s)
—	—	1488	1492 (1 b, *p*)	1487 (1, *p*)	1493 (m)	1497 (m)
2917 (3)	2924 (1)	2914	2917 (6, *p*)	2915 (8, 0·19)	—	—
2959 (3)	2970 (1)	2958	2960 (6, *p*)	2958 (7, 0·15)	—	—
3009 (3)	3008 (1)	3007	3008 (10, *p*)	3007 (10, 0·11)	—	—
—	—	—	—	—	3021 (st)	3030 (sst)
—	3047 (1)	3061	3062 (4 b, *dp*)	3061 (2, 0·80)	—	—

*) Bande mit *P*-, *Q*-, *R*-Zweig.

MECKE[1]), K.R. = KOHLRAUSCH und REITZ[2]). Die ultrarote Absorption wurde an der gasförmigen, die Streustrahlung an der flüssigen Substanz untersucht; angeführt sind nur die für Grundtöne in Betracht kommenden Frequenzen.

Die Ultrarotangaben stimmen in einigen Punkten untereinander recht schlecht überein: Bei Cyclopropan geben Sl. und B. kräftige Absorption bei 673 an, während L. keinerlei Andeutung dafür findet; Sl. beobachtet keine Absorptionsstelle bei 1020, dafür eine gut ausgeprägte bei 1400, die sonst kein Beobachter bemerkt; im hohen Frequenzgebiet wird das Absorptionsmaximum einmal bei 2950, dann bei 3086, dann bei 3049 angegeben; dies sind recht wenig verläßliche Aussagen. Bei Äthylenoxyd sind die Verhältnisse gesicherter, aber auch hier weiß man nicht, ob die Absorptionsstelle um 1150 zur RAMAN-Linie 1122 oder zu 1156 gehört.

Zu den RAMAN-Frequenzen ist zu bemerken: Die Angaben von H.A.A. für Cyclopropan, die mit Ultravioletterregung erhalten wurden, weichen in bezug auf die zusätzlichen Linien 382 (s), 1022 (m), 1454 (m) von denen aller anderen Beobachter ab. Die Messungen an Äthylenoxyd haben wir wiederholt und zwar mit dem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten Zeiß-Spektrographen „für Physiker“ mit großer Dispersion; der Zweck war, festzustellen, ob sich, ebenso wie beim Äthylenimim (vgl. Abb. 4, Nr. 11), wo dies schon bei geringerer Dispersion gelingt, die breite Linie um 800 in zwei Linien aufspalten läßt. Dies war nicht der Fall; weder von *Hg k* noch von *Hg e* erregt, zeigt diese diffuse und breite Linie auch nur die Spur einer Struktur, die auf eine Doppellinie hindeuten würde. Dagegen konnte durch diese Beobachtungen erstens die Existenz der Linie 1469 neuerlich sichergestellt und überdies eine zwar schwache, aber einwandfrei erkennbare Linie *k*-1253 bzw. *e*-1251 gemessen werden, die sich eng an die starke Hauptlinie $\omega_1 = 1267$ anschmiegt und von dieser bei Überexposition und kleiner Dispersion nicht getrennt werden kann.

Ergänzt seien die obigen spektroskopischen Daten noch durch Angaben über die Atomabstände: Mit der Methode der Elektronenbeugung fanden PAULING und BROCKWAY[3]) für Cyclopropan den *C*-*C*-Abstand zu $1{\cdot}53 \pm 0{\cdot}03$ (gegenüber $1{\cdot}54 \pm 0{\cdot}02$ für Propan) und

[1]) B. TIMM und R. MECKE, Z. Physik **97** (1935) 221. [2]) K. W. F. KOHLRAUSCH und A. W. REITZ, Proc. Indian Acad. Sci. 8 (1938) 255. [3]) L. PAULING und L. O. BROCKWAY, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937) 1223.

Ackermann und Mayer[1]) geben für Äthylenoxyd den $C \cdot C$-Abstand 1·56, für den $C \cdot O$-Abstand 1·45 Å an, woraus für den Winkel $C-O-C$ ein Wert von 65° 6′ folgt.

Was nun die Zuordnung der Kettenfrequenzen anbelangt, so ist sie für die Pulsation ω_1 in allen drei Fällen der Abb. 4 gesichert ($\omega_1 = 1188$ bzw. 1215 bzw. 1269). Die entartete Frequenz $\omega_{2,3}$ gehört in Cyclopropan sicher zu 865; ob sie aber in Äthylenimin und Äthylenoxyd aufspaltet oder nicht, ist strittig, da die zwei um 830 gelegenen starken Linien beide depolarisiert sind. Kohlrausch und Reitz (loc. cit.) vertraten speziell bei Äthylenoxyd im Gegensatz zu anderen Autoren den Standpunkt, daß ein Bindungsausgleich vorliege, infolgedessen keine Aufspaltung auftrete und die tiefere Frequenz anderen Ursprunges sei, zumal sich die beiden in Frage kommenden Frequenzen im Ultrarot verschieden verhalten: Obwohl nach einer Überschlagsrechnung die Schwingungen $\omega_1, \omega_2, \omega_3$ ungefähr gleich stark absorbieren sollten, wird bei Äthylenoxyd (vgl. Tabelle F_2) für 804 nur schwache, für 862 und 1255 jedoch starke Absorption gefunden. Linnett (loc. cit.) ist der Ansicht, daß Auspaltung eintritt und die Depolarisation der polarisiert zu erwartenden tieferen Frequenz ω_2 durch Überlagerung mit einer depolarisierten CH-Frequenz entstünde. In der Tat muß man, wie die Rechnung ergibt, eine Aufspaltung erwarten; wenn, wie die obigen Abstandsmessungen anzeigen, der Abstand $C \cdot C$ merklich verschieden ist vom Abstand $C \cdot O$, dann muß auch $F(C \cdot C)$ merklich verschieden sein von $F(C \cdot O)$, und es tritt im Gegensatz zu unserer Annahme kein Bindungsausgleich ein. Der Einwand, daß ω_2 und ω_3 so verschieden absorbieren, bleibt allerdings unerklärt.

Was die restlichen CH-Frequenzen anbelangt, so schlagen wir, gestützt auf die Erwartungswerte der Tabellen D_1 und D_2, sowie auf die Polarisations- und Absorptionsmessungen, die in Tabelle F_3 zusammengestellte Deutung vor.

Bei dieser Zuordnung, die in den meisten Punkten mit der von Linnett angegebenen übereinstimmt, sind jedoch gewisse Härten zu vermerken: Zunächst die relativ hohe Intensität von $\gamma_2(A_2)$ gegenüber $\gamma_2(B_2)$; sie wäre einigermaßen erklärlich, wenn ω_2 über $\gamma_2(A_2)$ übergelagert wäre, jedoch würde man dann wieder $\varrho < 0·86$ erwarten müssen. Weiters kann man daran Anstoß nehmen, daß für Äthylen-

[1]) Ph. G. Ackermann und J. E. Mayer, J. physic. Chem. 4 (1936) 377.

Tabelle F_3. Zuordnung der CH-Frequenzen.

Erwartung	Äthylenoxyd			Imin	Cyclopropan		
	Klasse	Ra.	Ur.	Ra.	Klasse	Ra.	Ur.
$\gamma_2 \sim 800$	B_2	704 (0, ?)	685 (s)	636 (0, ?)	A_1''	v	*ia*
	A_2	807 (5, *dp*)	*ia*	818 (6, *dp*)	E''	737 ($^1/_2$, *dp*)	*ia*
$\gamma_1 \sim 1060$	A_1	1122 (4, *p*)	fehlt	1088 (4, *p*)	A_2'	v	*ia*
	B_1	1023 (0, ?)	fehlt	1025 (1, *dp*)	E'	1022 (*m*, ?)	1027 (st)
$\delta_2 \sim 1250$	B_2	1156 (1, *dp*)	1151 (st)	1157 (0, ?)	A_2''	v	
	A_2	1252 (0, ?)	*ia*	1305 (1, ?)	E''	fehlt	*ia*
$\delta_1 \sim 1500$	A_1	1490 (1, *p*)	1495 (m)	1475 (3, ?)	A_1'	1504 (0, *p*)	*ia*
	B_1	1469 (0, *dp*)	1453 (s)	1456 (3, *dp*)	E'	1434 (2, *dp*)	1435 (st)
$\nu_1 \sim 2960$	A_1	3008 (10, *p*)		2998 (10, *p*)	A_1'	3019 (10, *p*)	*ia*
	B_1	fehlt	3030 (st)	fehlt	E'	fehlt	3049 (sst)
$\nu_2 \sim 3000$	B_2	3060 (3, *dp*)		3060 (7, *dp*)	A_2''	v	
	A_2	3060 (3, *dp*)	*ia*	3060 (7, *dp*)	E''	3078 (6, *dp*)	*ia*

oxyd $\gamma_1(B_1)$ in Absorption schwach bzw. gar nicht, $\delta_2(B_2)$ stark auftritt, während es in Cyclopropan gerade umgekehrt ist; ähnliche Intensitätsunterschiede bei $\delta_1(B_1)$.

Fast alle gesicherten Eigenfrequenzen in Äthylenoxyd und Cyclopropan finden so eine Erklärung, die in halbquantitative Übereinstimmung mit sonstigen Erfahrungen gebracht werden kann; die überzähligen, polarisierten Linien im CH-Valenzfrequenzgebiet können als Obertöne (Fermi-Resonanz!) aufgefaßt werden. Nur im Spektrum des Äthylenimins bleiben die Frequenzen 786 (3), 910 (00), 1277 (2b, polarisiert!) ungedeutet und es sieht fast so aus, als ob sie Molekülfremd wären; vielleicht sind sie, ebenso wie die Verdoppelung und Frequenzerniedrigung der NH-Valenzfrequenz, mit der Polymerisationsfreudigkeit dieser Substanz in Zusammenhang zu bringen.

Anhang.

1. Trithioformaldehyd. $(H_2CS)_3$ (Heyl). Umkristallisiert aus Benzol. Fp. 220° (Lit. 213° bis 214°, 216°, 218°). Aufnahmen am Kristallpulver: F_1 397, $t=65$; F_2 137, $t=50$; $n=30$.

$\Delta\nu = 277$ ($^1/_2$) (*k*); 391 ($^1/_2$) (*k*); 652 (10) (*k, i, g, f, e*); 732 (6) (*k, i, e*); 790 (1) (*k, e*); 902 (00) (*e*); 999 (00?) (*e*); 1173 (4) (*k, f, e*); 1222 (2) (*k, e*); 1374 (3) (*k, f, e*); 1448 ($^1/_2$) (*e*); 2892 (10) (*k, i, f, e*); 2952 (6) (*k, i, e*).

2. Äthylenimin. H_2C—H_2C >NH (I. G. Farben, Leverkusen). Dreimalige Destillation im Stickstoffstrom und in Stickstoffatmosphäre eingeschmolzen. $Kp._{722}$ 55° bis 56·2°, $Kp._{760}$ 56·3° bis 57·5° (Lit. $Kp._{756}$ 55° bis 56°). Aufnahmen: Pl.-Nr. 2977,

m. F. (*Hg e*-Erregung), $t = 12$; Pl. 2978, m. F. C. (*Hg k*- und *Hg e*-Erregung), $t = 9$; Pl. 2979, o. F. (*Hg q*-, *Hg k*-, *Hg e*-Erregung), Spalt 0·04, $t = 20$. Das Streuspektrum ist in den Einzelheiten in Tabelle 1 angegeben; die Intensitäten J_1, J_2, J_3 beziehen sich der Reihe nach auf die Aufnahmen o. F., m. F. C., m. F.

Tabelle 1. Äthylenimin. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung
24493	1/2 b	—	—	*q* — 2895	22218	0?	—	0	*f* — 777 (*g*)
24454	2 v	—	—	*q* — 2934 (*p*)	22153	3	3	2	*e* — 785
24413	0 v	—	—	*p* — 2940	22121	6	5—6	5—6	*e* — 817
24388	7 b v	—	—	*q* — 3000	22025	—	00 v	00 v	*e* — 913?
24354	5	—	—	*p* — 2999 (*o*)	21913	1/2 b v	1 b v	1 b v	*e* — 1025 (*f*)
24321	2 v	—	—	*q* — 3067	21852	4	3	3—4	*e* — 1086
24291	5 b	—	—	*p* — 3062 (*o*)	21812	3	3	—	*k* — 2893
24228	2 b v	—	—	*o* — 3065	21781	—	—	1	*e* — 1157 ? (*f*)
24148	2	—	—	*q* — 3240 (*Hg*)	21775	3	2—3	—	*k* — 2930
24114	1—2	—	—	*p* — 3239	21726	10	10	11	*e* — 1213
24071	3	—	—	*q* — 3317	21709	10	10	—	*k* — 2996
24037	0—1/2	—	—	*p* — 3316	21657	—	—	2 sb	*e* — 1281
23977	0	—	—	*o* — 3316	21646	8 sb	6 sb	—	*k* — 3059
23918	1	1/2	—	*k* — 787	21584	0	0	—	*i* — 2932
23887	3	2	—	*k* — 818	21520	5	3	—	*i* — 2996
23849	3	2	—	*k* — 856	21483	3	4 sb (für 21483 und 21462)	2	*e* — 1455
23799	00?	—	—	*k* — 906?	21462	4 sb v		—	*k* — 3242 (*i*)
23695	0	—	—	*i* — 821	21466	—	—	2	*e* — 1472
23661	1/2	00	—	*i* — 855	21393	3	2—3	—	*k* — 3312
23614	3	1	—	*k* — 1091	21279	0	00	—	*i* — 3237
23488	10	10	—	*k* — 1217	21209	0	00	—	*i* — 3307
23428	1 b	1/2 b v	—	*k* — 1277 (*i*)	20048	1—2	1/2	0	*e* — 2890
23400	1/2 b	00 b v	—	*k* — 1305	19998	2	1/2	0	*e* — 2940
23298	4	2—3	—	*i* — 1218	19937	8	7-	5	*e* — 3001
23248	3	1—2	—	*k* — 1457	19882	4 sb	4 sb	2 sb	*e* — 3056 (*Hg*)
23228	3	1—2	—	*k* — 1477	19698	1 sb	0 sb	00 sb	*e* — 3240
22348	—	—	0?	*e* — 590?	19638	1 sb	0 sb	00 sb	*e* — 3300
22302	—	—	0?	*e* — 636?	17493	1	1	1	*c* — 815

Aus den Angaben der Tabelle 1 leitet man das folgende Raman-Spektrum ab:

$\Delta\nu$ = 590 (0??) (*e*); 636 (0??) (*e*); 786 (3) (*k, f, e*); 818 (6) (*k, i, e, c*); 855 (5) (*k, i, e*); 910 (00) (*k, e*); 1025 (1 b v) (*e*); 1088 (4) (*k, e*); 1157 (1) (*e*?); 1215 (10) (*k, i, f, e*); 1277 (2 b) (*k, e*); 1305 (1 b) (*k, e*); 1456 (3) (*k, e*); 1475 (3) (*k, e*); 2893 (3) (*q, k, e*); 2935 (3) (*q, p, k, i, e*); 2998 (10) (*q, p, k, i, e*); 3060 (7 sb) (*q, p, o, k, i, e*); 3240 (2 sb) (*q*?, *p, k*?, *i, e*); 3311 (3) (*q, p, o, k, i, e*).

Dazu ist zu bemerken, daß zwar *q*-3240 mit einer *Hg*-Linie, *k*-3242 mit *i*-3054 zusammenfallen, daß die Existenz der Linie 3240 aber durch Auftreten bei *p, i, e*-Erregung gesichert erscheint.

In Tabelle 2 sind die Ergebnisse der Polarisationsmessungen an dieser Substanz zusammengestellt. Die Intensitäten J_s sind die subjektiv für *Hg e*-Erregung geschätzten aus Tabelle 1; ebenso haben die Angaben *p*, *dp* als Schätzwerte zu gelten. $J = J_\pi + J_\sigma$; $\varrho = J_\sigma / J_\pi$; rund geklammerte Angaben sind wegen ungünstiger Verhältnisse, eckig geklammerte wegen Überdeckung weniger verläßlich.

Tabelle 2. Äthylenimin. Polarisationsmessungen.

		Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 469, $t=76$		Pl. 472, $t=102$	
$\Delta\nu$	I_s	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
786	3	*p*?	—	—	—	—	—
818	6	0·87	41	0·81	41	0·93	41
855	5	0·88	35	0·88	35	0·87	34
1025	1 b	0·87	7	0·81	8	0·93	6
1088	4	0·33	15	0·33	15	0·32	14
1215	10	0·11	80	0·11	79	0·10	80
1277	2 b	0·21	17	0·21	14	0·21	19
1456	3	} 0·74	12	0·70	12	0·77	12
1475	3						
2893	3	*p*	(13)	*p*	(12)	*p*	(14)
2935	3	*p*	(15)	*p*	(16)	*p*	(13)
2998	10	0·20	65	0·22	70	0·17	60
3060	7 sb	0·86	37	0·84	36	0·88	34

3. Pyrrolidin. $\begin{array}{l} CH_2-CH_2 \\ | \\ CH_2-CH_2 \end{array}\!\!>\! NH$ (Tetramethylenimin) (I. G. Farben). Nach Stehenlassen über Ätzkali dreimalige Destillation bei herrschendem Druck über KOH. $Kp._{760}$ 85·8° bis 86·4° (Lit. 87°); $n_{D,20} = 1·4408$. Aufnahmen auf Pl. 2945, m. F., $t=7$; Pl. 2946, o. F., $t=5$. Das erhaltene Streuspektrum ist in Tabelle 3 angegeben.

Das aus Tabelle 3 abgeleitete Raman-Spektrum ist:

$\Delta\nu$ = 219 (0) (*e*); 262 (0) (*e*?); 303 (0) (*e*); 349 (1/2) (*e, c*); 593 (1/2) (*k, e*); 898 (6 b) (*k, g, f, e*); 920 (2 b) (*k, e*); 975 (1 b) (*k, e*); 1025 (2 b) (*k, e*); 1083 (1/2) (*k, e*); 1108 (1/2) (*k, e*); 1155 (0) (*k, e*); 1218 (1 sb) (*k, i, e*); 1286 (1/2 b) (*k, e*); 1334 (0?) (*k, e*); 1452 (4 b) (*k, f, e*); 1482 (2 b) (*k, e*); 2820 (3 b) (*q, k, e*); 2872 (5 b) (*k, i, e*); 2912 (3 b) (*q, p, k, i, e*); 2958 (4 sb) (*q, p, k, i, e*); 3304 (2 b) (*q, k*); 3351 (2 b) (*q, p, o, k*).

Polarisationsmessungen in Tabelle 4.

4. N-Methylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot CH_3$ (I. G. Farben). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck; $Kp._{760}$ 77·6° bis 79·2° (Lit. 79°). $n_{D,21} = 1·4218$. Aufnahmen auf Pl. 2934 bzw. 2937, m. F., $t=6$ bzw. 8; Pl. 2935, o. F., $t = 3^1/_2$; *Ugd* m., *Sp* st.; $n=73$.

$\Delta\nu$ = 228 (1/2) (*e, c*); 268 (1/2) (*e*?); 347 (2) (± *e, c*); 379 (2) (± *e, c*); 454 (0) (*e, c*); 518 (1) (*k, e*); 573 (5) (*k, i, e, c*); 872 (4) (*k, e*); 899 (6) (*k, i, g, f, e*); 965 (0?) (*k, e*); 1005 (1) (*k, e*); 1036 (4) (*k, e*); 1113 (2) (*k, e*); 1153 (2) (*k, e*); 1205 (2) (*k, e*); 1243 (2) (*k, e*); 1285 (2) (*k, e*); 1336 (2) (*k, e*); 1390 (1/2) (*k, e*); 1420 (1) (*k, e*); 1450 (4 b) (*k, e*); 1476 (3 b) (*k, e*); 2690 (1) (*k, e*); 2773 (8 sb) (*q, p, k*); 2838 (2) (*q, k*); 2876 (2 b) (*k, e*); 2910 (3) (*q, k, e*); 2940 (5 b) (*q, o, k, i, e*); 2972 (4 b) (*q, p, o, k, e*).

Tabelle 3. Tetramethylenimin (Pyrrolidin). Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	Zuordnung	ν	I_1	I_2	Zuordnung
24569	0b	—	q — 2819	22285	$^1/_2$	—	m — 3307
24483	3—4b	—	q — 2905 (p)	22146	$^1/_2$	0	g — 893
24444	4b	—	p — 2909	22096	1	0	f — 899
24424	4b	—	q — 2964 (o)	22043	6	6	e — 895
24385	1b	—	p — 2968 (o)	22020	2	2	e — 918
24118	0	—	k — 587	21964	$^1/_2$b	1b	e — 974
24085	1b	—	q — 3303	21915	3b	2b	e — 1023
24039	1—2b	—	q — 3349 (p)	21888	3b	—	k — 2817
23997	0—$^1/_2$	—	p — 3356	21860	—	$^1/_2$	e — 1078
23939	0	—	o — 3354	21835	5b	$^1/_2$	e — 1103, k — 2870
23806	4	—	k — 899	21789	3b	—	k — 2916
23783	1	—	k — 922	21780	—	0	e — 1158
23729	$^1/_2$	—	k — 976	21747	4sb	—	k — 2958
23678	$^1/_2$	—	k — 1027	21719	—	1sb	e — 1219
23618	1	—	k — 1087 (i)	21652	—	$^1/_2$b	e — 1286
23592	0?	—	k — 1113	21645	3b	—	i — 2871
23553	0?	—	k — 1152	21599	1b	0	e — 1339, i — 2917
23488	$^1/_2$b	—	k — 1217	21559	2b	—	i — 2957
23418	$^1/_2$b	—	k — 1287	21541	—	0	f — 1454
23375	0?	—	k — 1330	21489	4	4	e — 1449
23306	0?	—	i — 1210?	21458	2b	2b	e — 1480
23254	4b	—	k — 1451	21401	1—2b	—	k — 3304
23221	3b	—	k — 1484	21360	1—2b	—	k — 3345
22719	$^1/_2$b	0	e — 219 (m)	20112	$^1/_2$	$^1/_2$	e — 2826
22676	$^1/_2$	00	e — 262 (m)	20065	4b	4b	e — 2873 (Hg)
22635	$^1/_2$	0	e — 303 (m)	20025	2	1	e — 2913
22590	$^1/_2$	0	e — 348	19981	4b	4b	e — 2957
22340	$^1/_2$	0	e — 598	17957	—	0	c — 351

Tabelle 4. Pyrrolidin. Polarisationsmessungen.

		Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 460, $t = 35$		Pl. 461, $t = 60$	
$\Delta\nu$	I_s	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
898	6b	0·11	61	0·12	58	0·10	65
975	1b	0·45	9	0·46	9	0·44	9
1025	2b	0·84	14	(—)	15	0·84	13
1083	$^1/_2$	0·80	8	(—)	8	0·80	9
1108	$^1/_2$	0·52	6	0·56	6	0·47	6
1218	1sb	0·70	11	0·71	11	0·68	11
1286	$^1/_2$b	(0·84)	7	(0·73)	7	(0·95)	8
1452	4b	0·81	22	0·83	23	0·78	21
2872	5b	0·21	58	0·20	61	0·21	55
2958	4sb	0·37	77	0·38	81	0·35	72
3304	2b	p	8	—	—	p	8
3351	2b	p	9	—	—	p	9

5. *N*-Äthylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot C_2H_5$ (I. G. Farben). Dreimalige Destillation bei herrschendem Druck. Kp.$_{710}$ 105·0° bis 107·5° (Lit. Kp. 106°). $n_{D,21} = 1·4309$. Aufnahmen auf Pl. 2932, m. F., $t = 6$; Pl. 2933, $t = 3^1/_2$; *Ugd* s., *Sp* m.; $n = 67$.

$\Delta\nu = 259$ ($^1/_2$sb) (*e*); 374 (2b) (*f*, ±*e*, *c*); 427 (5) (*k*, *i*, ±*e*, *c*, +*a*); 572 (2) (*f*, *e*, *c*); 805 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 859 (2) (*k*, *e*, *c*); 904 (5) (*k*, *e*); 952 (2) (*k*, *e*); 1038 (2b) (*k*, *e*); 1063 (2) (*k*, *e*); 1100 (2) (*k*, *e*); 1150 (1b) (*k*, *e*); 1200 (1) (*k*, *e*); 1240 (1) (*k*, *e*); 1283 (1b) (*k*, *e*); 1365 ($^1/_2$) (*k*, *e*); 1452 (5b) (*k*, *e*); 1485 (2) (*k*, *e*); 2561 (2) (*k*); 2720 (2) (*q*, *k*); 2783 (3b) (*q*, *p*. *k*); 2874 (3) (*k*, *i*, *e*); 2912 (4) (*q*, *k*, *i*, *e*); 2942 (5) (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*); 2973 (5) (*q*, *p*, *o*, *k*, *i*, *e*).

6. *N*-Phenylpyrrolidin. $C_4H_8 \cdot N \cdot C_6H_5$ (I. G. Farben). Dreimalige Vakuumdestillation. Kp.$_{13}$ 154·5°; Kp.$_6$ 126·5° (Kp.$_1$ 105° nach Angabe der Hersteller). $n_{D,15} = 1·5838$. Aufnahmen auf Pl. 2951, 2952, 2953, alle m. F., $t = 6$, $t = 3$, $t = 3$ (Spalt verengert auf 0·04); *Ugd* m., *Sp* st.; $n = 63$.

$\Delta\nu = 184$ (1) (±*e*, *c*); 244 (2b) (±*e*, *c*); 352 (5) (±*f*, ±*e*, *c*); 415 ($^1/_2$) (*e*); 445 (4) (*f*, ±*e*, *c*); 513 (1b) (±*e*, *c*); 617 (1) (*e*); 644 (4) (*g*, *f*, ±*e*, *c*); 747 (3) (*g*, *f*, *e*); 774 (3) (*f*, *e*, *c*); 806 (3) (*e*); 833 ($^1/_2$) (*e*); 865 (3b) (*e*); 914 (2) (*e*); 956 (8) (*f*, *e*); 990 (7) (*f*, *e*); 1033 (7) (*e*); 1174 (5) (*g*, *f*, *e*); 1184 (5) (*g*, *e*); 1224 (2) (*e*); 1245 (2) (*e*); 1284 (1) (*e*); 1349 (2) (*e*); 1371 (5) (*f*, *e*); 1404 ($^1/_2$) (*e*); 1450 (3b) (*e*); 1482 (3) (*e*); 1506 (2) (*e*); 1598 (6b) (*f*, *e*); 2835 (2) (*e*); 2872 (2) (*e*); 2926 (1) (*e*); 2972 (3b) (*e*); 3068 (4) (*f*, *e*).

7. Tetramethylenoxyd (Tetrahydrofuran). $H_2C-CH_2 \; / \; H_2C-CH_2 \; > O$ (I. G. Farben).

Zweimalige Destillation. Kp.$_{760}$ 64·2° bis 65° (Lit. 64° bis 67°); $n_{D,21} = 1·4060$. Aufnahmen auf Pl. 2931 (J_1) bzw. 2984 (J_2), beide o. F., Spalt 0·06 bzw. 0·04, $t = 3^1/_2$ bzw. 17; Pl. 2930 (J_3) bzw. 2983 (J_4), beide m. F., Spalt 0·06 bzw. 0·04, $t = 6$ bzw. 24; *Ugd* s., *Sp* st. Streuspektrum ausführlich in Tabelle 5.

Tabelle 5. Tetramethylenoxyd. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	I_4	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	I_4	Zuordnung
24483	2b	$^1/_2$	—	—	*p* — 2870	21991	1	2	—	—	*k* — 2714
24448	2b	1	—	—	*q* — 2939	21974	—	—	$^1/_2$	0	*f* — 1021 (*e*?)
24415	3b	5sb	—	—	*q* — 2973 (*p*, *o*)	21910	4	5b	2b	5b	*e* — 1028
24310	$^1/_2$b	2b	—	—	*o* — 2983	21867	—	—	$^1/_2$	1	*e* — 1071
23856	0	—	—	—	*e* + 918	21848	4sb	8sb	(doppelt?)		*k* — 2857
23789	5b	10	—	—	*k* — 916	21824	—	—	0	0	*e* — 1114 (?)
23673	2b	3b	—	—	*k* — 1032	21771	5sb				*k* — 2934
23634	0	0	—	—	*k* — 1071	21764		8sb	$^1/_2$b	1b	*e* — 1174
23603	1	2b	—	—	*i* — 913	21731	5b				*k* — 2974
23531	0	0	—	—	*k* — 1174	21707	—	—	1sb	3sb	*e* — 1231
23467	1sb	2sb	—	—	*k* — 1238	21654	1b	2sb	—	—	*i* — 2862
23252	3b	4b	—	—	*k* — 1453	21574	1sb	2b	—	—	*i* — 2942
23216	3b	4b	—	—	*k* — 1489	21547	—	2b	0?	—	*i* — 2969 (*f*, *g*)
22723	0	$^1/_2$	0	0	*e* — 215	21486	2b	4b	1sb	4b	*e* — 1452
22662	0b	$^1/_2$b	00b	$^1/_2$b	*e* — 276	21454	2b	4b		4b	*e* — 1484
22344	0	$^1/_2$	0	$^1/_2$	*e* — 594	20282	$^1/_2$	0	—	0	*e* — 2656?
22287	—	0	—	0	*e* — 651?	20216	$^1/_2$	0	—	0	*e* — 2722
22129	$^1/_2$	1	0	0	*g* — 910	20069	4b	5b	4b	5b	*e* — 2869 (*Hg*)
22082	$^1/_2$	2	$^1/_2$	2	*f* — 913	19974	4sb	6sb	4sb	5sb	*e* — 2964
22027	7	12	6	10	*e* — 911	17710	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	$^1/_2$	*c* — 598

Das aus Tabelle 5 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu$ = 215 (0) (*e*); 276 (1/2 b) (*e*); 596 (1/2 b) (*e*, *c*); 651 (0?) (*e*); **913 (12)** (*k*, *i*, *g*, *f*, ± *e*); 964 (0) (*e*?); **1028 (5 b)** (*k*, *f*, *e*); 1071 (1) (*k*, *e*); 1114 (0) (*e*); 1174 (1 b) (*e*); **1234 (3 sb)** (*k*, *e*); **1452 (4 b)** (*k*, *f*, *e*); **1486 (4 b)** (*k*, *e*); 2656 (1/2) (*e*); 2717 (2) (*k*, *e*); **2865 (10 sb, doppelt?)** (*q*, *k*, *i*, *e*); **2938 (5 sb)** (*q*, *k*, *i*); **2975 (5 sb)** (*q*, *o*, *k*, *i*, *e*).

Die Ergebnisse der Polarisationsmessungen sind in Tabelle 6 angegeben. Bei der Mittelung wurde den Angaben der Platte 464 doppeltes Gewicht zugemessen, da Platte 465 sehr starken Untergrund aufwies.

Tabelle 6. Tetrahydrofuran. Polarisationsmessungen.

		Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 464, $t = 60$		Pl. 465, $t = 104$	
$\Delta\nu$	I_s	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
913	12	0·10	129	0·11	128	0·08	129
1028	5 b	0·89	23	0·97	23	0·74	22
1071	1	(0·88)	(7)	(0·92)	(7)	(0·84)	(7)
1174	1 b	(0·69)	(9)	(0·69)	(9)	(0·70)	(10)
1234	3 sb	0·77	21	0·83	21	0·66	21
1452	4 b	0·81	22	0·86	23	0·72	20
1486	4 b	0·89	20	0·97	21	0·74	19
2865	10 sb	0·20	72	0·21	74	0·19	69
2938 2975	5 5 sb	0·35	92	0·36	89	0·32	97

8. Trimethylenoxyd. $H_2C\langle{}^{CH_2}_{CH_2}\rangle O$. Von Dr. L. KAHOVEC dargestellt aus γ-Chlorpropylacetat und Kalilauge nach DERICK und BISSEL[1]); abweichend von der Vorschrift wurden auf 150 g KOH 35 (nicht 12) cm³ Wasser genommen, da nur so eine bei 120° noch flüssige Lauge erhalten werden konnte. Reinigung laut Vorschrift. Zweimalige Destillation; Kp.$_{760}$ 47·7° (Lit. 48° bis 50°); $n_{D,18\cdot5}$ = 1·3928 (Lit. $n_{D,18\cdot5}$ = 1·3901). Geruch ätherisch. Aufnahmen auf Pl. 3043, o. F., $t = 8$; Pl. 3044, m. F., $t = 12$; Pl. 3045, m. F. C., $t = 8$. Die Intensitätsangaben J_1, J_2, J_3, in der das Streuspektrum enthaltenden Tabelle 7, beziehen sich auf die Aufnahmen: o. F., m. F. C., m. F.

Das aus Tabelle 7 abgeleitete RAMAN-Spektrum ist:

$\Delta\nu$ = **233 (1/2, Band)** (*e*); **600 (0?)** (*e*); **836 (00?)** (*k*, *e*); **935 (2 b)** (*k*, *e*); 983 (2 b) (*k*, *e*); **1028 (12)** (*k*, *i*, *e*); **1135 (2 b)** (*k*, *e*); **1178 (3 b)** (*k*, *e*); **1280 (1/2)** (*k*, *e*); **1335 (1/2 b)** (*k*, *e*); **1453 (3 b)** (*k*, *e*); **1495 (4 b)** (*k*, *e*); **2882 (10 b)** (*p*, *k*, *i*, *e*); **2947** (8 b) (*q*, *p*, *k*, *i*, *e*); **2996 (5 b)** (*p*, *o*, *k*, *e*).

Polarisationsmessungen in Tabelle 8.

---

[1]) C. G. DERICK und D. W. BISSEL, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916) 2483. Vgl. auch die Beschreibung in C. WEYGAND, Organisch-chemische Experimentierkunst. S. 291.

Tabelle 7. Trimethylenoxyd. Streuspektrum.

ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung	ν	I_1	I_2	I_3	Zuordnung
24470	3	—	—	p — 2883	22107	00	00	0?	e — 831
24442	4	—	—	q — 2946	22068	—	—	00	f — 927
24408	5 sb	—	—	p — 2945 (o)	22015	3 b	3 b	3 b	e — 923 (g)
24360	1/2	—	—	p — 2993	21964	4 b	4 b	4 b	e — 974 (f)
24299	0 b	—	—	o — 2994	21914	12	12	10	e — 1024
23865	00	—	—	k — 840?	21825	10 b	8 b	—	k — 2880 (f)
23770	1/2 sb	0 sb	—	k — 935	21807	—	—	2 b	e — 1131
23722	1 sb	1/2 sb	—	k — 983	21758	8 b	9 sb	3 b	e — 1180; k — 2947
23674	10	8	—	k — 1031	21710	5	4	—	k — 2995
23567	0	00	—	k — 1138	21657	—	1	1/2 b	e — 1281
23529	1/2 sb	0 sb	—	k — 1176	21635	3 b	2 b	—	i — 2881
23486	3	2	—	i — 1030	21601	—	—	1/2 b	e — 1337
23428	00	—	—	k — 1280	21570	2 b	2 b	—	i — 2946
23373	00	—	—	k — 1332	21488	4	3	3	e — 1450
23250	3 b	2 b	—	k — 1455	21444	5	4	4	e — 1494
23209	4 sb	2 sb	—	k — 1496	20053	5	6	6	e — 2885
22705		1/2 Band		e — 233	19987	5 b	5 b	5 b	e — 2951
22338	0	00	0?	e — 600?	19936	3	2	2	e — 3002

Tabelle 8. Trimethylenoxyd. Polarisationsmessungen.

		Mittelwerte		Einzelwerte			
				Pl. 488, $t=74$		Pl. 489, $t=72$	
$\Delta\nu$	I_2	ϱ	I	ϱ	I	ϱ	I
935	2 b	0·68	22	0·67	23	0·68	20
983	2 b	(0·84)	(28)	(0·93)	(28)	(0·74)	(27)
1028	12	0·09	142	0·09	145	0·09	139
1135	2 b	[0·78]	[14]	[0·82]	[12]	[0·73]	[16]
1178	3 b	0·78	22	0·81	22	0·74	22
1453	3 b	0·95	18	0·94	19	0·96	17
1495	4 b	0·84	22	0·82	24	0·85	20
2882	10 b	[p]	[67]	[p]	[68]	p	[66]
2947	8 b	p	45	p	44	p	45

Studien zum Raman-Effekt.

Mitteilung 112: Freie Drehbarkeit V (Isobutyl- und Propylenoxydderivate).

Von

O. Ballaus und **J. Wagner.**

(203. Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Graz.)

(Mit 3 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 30. 11. 39.)

Es werden die Raman-Spektren von Propylenoxyd, Epihydrinalkohol (Glycid), Epichlor-, Epibrom-, Epijodhydrin, Epicyanhydrin, Epihydrincarbonsäure sowie einiger Isobutylderivate mitgeteilt. In der Diskussion der Ergebnisse werden die Spektren der strukturähnlichen Isobutyl- und Propylenoxydderivate qualitativ analysiert. Die Analyse läßt erkennen, daß mindestens in den Halogenderivaten beider Substanzreihen fast sämtliche Kettenfrequenzen verdoppelt auftreten; daraus wird in Bestätigung früherer Schlüsse gefolgert, daß die Unstarrheit der Strukturen („freie Drehbarkeit") die Koexistenz von zwei, bei Propylenoxydderivaten vielleicht auch von drei verschiedenen Raumformen ermöglicht. Die beiden Reihen gemeinsame Besonderheit — Kettenverzweigung am *β-C*-Atom — und deren Auswirkung auf die Schwingungsspektren wird näher besprochen.

Im 29. Kapitel des Buches „Der Smekal-Raman-Effekt", Ergänzungsband 1938 (zitiert als S.R.E. II), werden jene Eigesnchaften der Schwingungsspektren besprochen, die von Kohlrausch in der grundlegenden Arbeit[1]) vom Jahre 1932 erstmalig als Beweise für die Koexistenz von Rotationsisomeren im flüssigen Zustand gedeutet wurden; nach Anführung der andersgearteten Auslegung dieser spektralen Eigenschaften durch eine Reihe anderer Autoren wird das Kapitel mit der Bemerkung geschlossen, „daß zu einer endgültigen Stellungnahme eine gründliche und kritische, das Für und Wider jeder Auffassung abwägende Diskussion der ganzen Frage nötig wäre".

Im Verfolg dieser Angelegenheit wurde es als ratsam empfunden, vorerst die experimentellen Erfahrungsgrundlagen einerseits zu sichern, andererseits zu vervollständigen; dies sollte durch Wiederholung und Verbesserung bereits vorliegender Beobachtungen, sowie durch Bereitstellung von neuem Beobachtungsmaterial, aber auch durch gewisse theoretische Vorarbeiten, die einer vertieften Deutung

[1]) K. W. F. Kohlrausch, Z. physik. Chem. (B) 18 (1932) 61.

der Schwingungsspektren den Weg ebnen, erreicht werden. Zu diesem Zweck wurde im hiesigen Institut eine Anzahl von Versuchsreihen begonnen, von denen ein Teil — hierher gehören die frühere Mitteilung 96[1]) über aliphatische Jodderivate und die heutige Mitteilung 112 — bereits fertiggestellt ist, ein anderer Teil demnächst zur Veröffentlichung reif sein wird, ein dritter Teil aber wegen gewisser Schwierigkeiten längere Zeit zur Vollendung in Anspruch nehmen wird.

In der vorliegenden Abhandlung wird versucht, einen Beitrag zur Klärung folgender Teilfrage zu liefern: Vom Propylderivat angefangen zeigen alle primären aliphatischen Derivate $R \cdot H_2C \cdot X$ mit $X = SH$, Cl, Br, J zwei CX-Valenzfrequenzen ω' und ω'', die gegenüber einer Variation in der Kette R ganz unempfindlich, in der Intensität zugunsten von ω' verschieden und bezüglich ihres Abstandes so beschaffen sind, daß sie beim Übergang vom Cl-, zum Br-, zum J-Derivat auseinanderrücken. Lediglich die in β-Stellung verzweigten Isobutylderivate $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot X$ verhalten sich anders; zwar weisen auch ihre Spektren zwei CX-Valenzfrequenzen ω' und ω'' auf, jedoch ist ω'' intensiver als ω', und außerdem nimmt ihr viel geringerer Abstand $\omega'' - \omega'$ von Cl nach Br nach J ab.

Primäre Alkylhaloide $R \cdot H_2C \cdot X$.

	In β-Stellung nicht verzweigt:			In β-Stellung verzweigt:		
	ω'	ω''	$\omega'' - \omega'$	ω'	ω''	$\omega'' - \omega'$
$X = Cl$	652 (7)	723 (4)	71	684 (6)	726 (10)	42
$X = Br$	562 (6)	643 (4)	81	621 (6)	651 (10)	30
$X = J$	504 (8)	594 (6)	90	582 (6)	602 (9)	20

Die Frequenz ω' wurde von Kohlrausch[2]) jener ebenen Kette zugeschrieben, bei der das substituierte Kettenende die Sesselform /\/ (trans-Form) bildet, während ω'' zur eingerollten __/ Wannen- oder cis-Form gehören soll. Zur Erklärung des andersgearteten Verhaltens beim Isobutylderivat wird darauf verwiesen, daß hier zwei Möglichkeiten für die cis-, aber nur eine für die trans-Form vorliegen [daher $J(\omega'') > J(\omega')$], daß aber in letzterem Falle die CX-Bindung der Fernwirkung zweier $C \cdot CH_3$-Bindungen ausgesetzt ist, wodurch eine stärkere Beeinflussung von ω' zustande kommen

[1]) L. Kahovec und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **42** (1939) 123. [2]) Kohlrausch, loc. cit. Vgl. auch K. W. F. Kohlrausch und F. Köppl, Mh. Chem. 63 (1933) 255.

soll. Wie das nun auch im einzelnen sein mag, jedenfalls hängt das andersgeartete Verhalten mit der Verzweigung in β-Stellung zusammen, und es schien von Interesse zu untersuchen, ob sich die gleiche Erscheinung in ähnlich gebauten Molekülen wieder einstellt. Als solche wurden die verhältnismäßig leicht zugänglichen Derivate des Propylenoxyds (vgl. Abb. 1) gewählt.

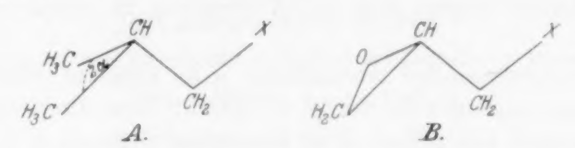


Abb. 1. Konfiguration des Isobutylhaloides *A* und des Epihalogenhydrins *B*.

Bereits LESPIEAU und GREDY[1]) veröffentlichten Beobachtungen an einigen Propylenoxydderivaten. Als sich aber bei dem Versuch, ihre Ergebnisse zu verwenden, Zweifel an der Vollständigkeit der in den Tables annuelles — die Originalarbeit war uns leider nicht zugänglich — wiedergegebenen Zahlen einstellte, waren wir genötigt, uns die Versuchsdaten selbst zu beschaffen. Im Anhange teilen wir die RAMAN-Spektren mit von den festen Substanzen Epicyanhydrin und Epihydrincarbonsäure, von den flüssigen Substanzen: Epihydrinalkohol, Epichlor-, -brom-, -jodhydrin und von Propylenoxyd; ferner die Ergebnisse von Wiederholungsmessungen an Isobutylamin, -chlorid, -bromid. Von sehr großem Nutzen bei der genauen Ermittelung dieser sehr linienreichen Spektren war uns dabei die Möglichkeit, auch mit einem Spektrographen großer Dispersion arbeiten zu können; wir verdanken dies der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die den Zeißschen „Spektrographen für Physiker" zur Verfügung gestellt hat.

Diskussion der Ergebnisse.

A. Die Isobutylderivate.

Denkt man sich im Isobutylderivat die CX-Bindung immer lockerer, die Masse X immer schwerer werdend, dann gelangt man auf stetigem Wege zum Isobutylradikal, in dessen Spektrum daher die Derivatspektren übergehen müssen. Zum besseren Verständnis dieses Überganges sind aber einige Bemerkungen zum Spektrum des Isobutans Nr. 8, das jenes seines Radikals $(H_3C)_2HC \cdot CH_2$ vertritt,

[1]) R. LESPIEAU und B. GREDY, Bull. Soc. chim. France **53** (1933) 769.

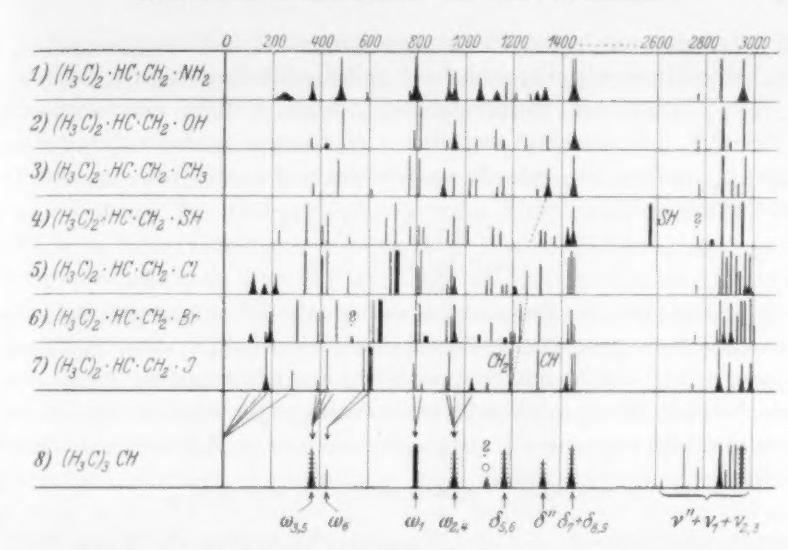


Abb. 2. Die Raman-Spektren der Isobutylderivate Nr. 1 bis 7 und des Isobutans Nr. 8.

vorauszuschicken. — Befinden sich die H-Atome der Methylgruppen in der für die höchstmögliche Symmetrie C_{3v} notwendige Lage, dann gilt für Isobutan die Frequenzverteilung der Tabelle 1.

Tabelle 1. Abzählung für Isobutan.

Klasse	Symmetrie C_3^z	Symmetrie σ_v	Auswahl		Abzählung: Kette		Abzählung: Methingruppe	Abzählung: Methylgruppe
A_1	s	s	p	M_z	ω_1	ω_6	ν''	5
A_2	s	as	v	ia	—		—	4
E	e	e	dp	$M_\perp$	$\omega_{3,5}$	$\omega_{2,4}$	δ''	9

Die Bezifferung der Kettenfrequenzen entspricht der in S.R.E. II für die Schwingungsgleichungen Nr. 15, S. 70 und Schwingungsbilder in Abb. 8, S. 69 verwendeten. Die zur Methingruppe CH gehörige Valenz- und Deformationsfrequenz sind mit ν'' und δ'' bezeichnet. Zur näheren Kennzeichnung der zu den Methylgruppen gehörigen neun einfachen und neun entarteten Schwingungen beziehen wir uns auf das in Mitteilung 84[1]) diskutierte Verhalten der CH-Schwingungen im Methylderivat. Dieses weist zwei einfache und drei entartete CH-

[1]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **40** (1938) 36.

Schwingungen auf, deren Frequenzen hier statt mit $\omega_1\ \omega_{2,3}\ \omega_{5,6}\ \omega_7\ \omega_{8,9}$ zur Vermeidung von Verwechslung mit Kettenfrequenzen mit $\nu_1\ \nu_{2,3}$ $\delta_{5,6}\ \delta_7\ \delta_{8,9}$ bezeichnet werden sollen. Beim Aufbau eines Systems $X_2CH\cdot CH_3$ mit zunächst nur einer CH_3-Gruppe und der Symmetrieebene σ_v spalten die entarteten Schwingungen auf und man erhält die Verteilung:

$$(s)\ \mathrm{A}_1\colon\ \delta_5\ \delta_7\ \delta_9\ \nu_1\ \nu_3$$
$$(as)\ \mathrm{A}_2\colon\ \delta_6\ \delta_8\ \delta_{10}\ \nu_2,$$

wobei die zusätzliche Frequenz δ_{10} der im Methylderivat zur Rotation führenden Bewegung entspricht. Da aber im obigen System die Eigensymmetrie C_{3v} der Methylgruppe direkt gar nicht gestört wird, wird, wenn die Koppelung mit den Kettenschwingungen nicht zu eng ist, die obige Aufspaltung unter Umständen nur sehr gering sein und daher gelten:

$$\delta_5 \approx \delta_6 \approx \delta_{5,6},\quad \delta_8 \approx \delta_9 \approx \delta_{8,9},\quad \nu_2 \approx \nu_3 \approx \nu_{2,3}.$$

Ersetzt man nun in $X_2CH\cdot CH_3$ auch die beiden X-Atome durch CH_3-Gruppen, so gelangt man zum Isobutan C_{3v}; in diesem vollführen die zwei neuen Methylgruppen ganz die gleichen Schwingungsbewegungen, nur daß jetzt infolge der durch die neue C_3-Achse ermöglichten Phasendifferenzen die Klasse E auftritt, in der jede Schwingungsform mit sich selbst entartet. Daher erhält man für die neun Frequenzen der Tabelle 1:

$$\mathrm{E}\colon\ \nu_{11}\ \nu_{2,2}\ \nu_{3,3}\ \delta_{5,5}\ \text{bis}\ \delta_{10,10}.$$

Ist aber die Koppelung der CH-Schwingungen verschiedener Methylgruppen sehr lose (vgl. die Verhältnisse bei den Tetramethylmethanderivaten $C(CH_2X)_4$ in Mitteilung 109[1])) und die Koppelung mit den Kettenschwingungen dieser Klasse E nicht sehr stark, dann werden die Frequenzhöhen nur wenig geändert und günstigsten Falles gilt: $\nu_{11} \approx \nu_1$; $\nu_{2,2} \approx \nu_2 \approx \nu_3 \approx \nu_{3,3}$ usf.; d. h., man erhält wieder die ursprünglichen Methylfrequenzen $\nu_1\ \nu_{2,3}\ \delta_{5,6}\ \delta_7\ \delta_{8,9}$, vermehrt um die „Rotation" δ_{10}, die aber, wenn sie überhaupt infolge Behinderung der „freien Drehbarkeit" einer endlichen Frequenz entspricht, vermutlich sehr tief liegt. Die Höhe dieser zu erwartenden Methylfrequenzen wird, ähnlich wie etwa im Methylalkohol (vgl. dazu Abb. 1 und 3 in Mitteilung 84), ungefähr die folgende sein:

$$\delta_{5,6} \approx 1200;\ \delta_7 \geqq 1360;\ \delta_{8,9} \approx 1450;\ \nu_1 \sim 2940;\ \nu_{2,3} \sim 2980.$$

[1]) O. Ballaus und J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) 45 (1939) 165.

Den obigen Ausführungen entspricht die am unteren Rand der Abb. 2 durchgeführte Zuordnung im Isobutanspektrum, wobei aber das Gebiet der *CH*-Valenzfrequenzen als durch Obertöne bzw. Fermiresonanz gestört anzusehen ist.

Versucht man nun in der gleichen Abbildung den Übergang von den Spektren der Isobutylderivate zum Kettenspektrum des Isobutans zu bewerkstelligen, so erweist es sich teils (für ω_6 und ω_1) als unvermeidlich, teils (für $\omega_{3,5}$ und $\omega_{2,4}$) als sehr wahrscheinlich, daß man doppelt so viel Übergangslinien zu ziehen hat, als eigentlich zu erwarten wären. Oder anders ausgedrückt: Geht man vom Isobutan- zum Isobutylderivat über, dann liefern die entarteten Schwingungen nicht zwei, sondern vier verschiedene Frequenzen und die einfachen Schwingungen nicht eine, sondern zwei. Je genauer die Spektren untersucht wurden (Verwendung von Spektrographen großer Dispersion, z. B. bei Nr. 5 und 6), um so deutlicher ist dieser Befund. Er wird sich kaum anders erklären lassen als durch Kohlrauschs Auslegung, daß nämlich das starre Isobutan nur eine Raumform besitzt, während in den nichtstarren Isobutylderivaten durch Betätigung der Drehbarkeit um die $CH-CH_2$-Achse mindestens zwei Raumformen realisiert sind.

Nur im tiefen Frequenzbereich der Deformationsschwingungen der Ketten wurden zu wenig Frequenzen beobachtet; wenn zwei Molekülformen koexistieren, sollten dort sechs Frequenzen vorhanden sein, und im Isobutylradikal gegen Null gehen. Dazu ist aber zu bemerken, daß erstens der Bereich $\Delta\nu = 0$ bis $\Delta\nu = 100\ \mathrm{cm}^{-1}$ meist ununtersucht bleibt und daß zweitens die Γ-Schwingungen der Kette erfahrungsgemäß häufig nur schwach Raman-aktiv sind.

Die in Abb. 2 und auch in der nachfolgenden Abb. 3 durch punktierte Linienzüge verbundenen Frequenzen im Gebiet 1160 bis 1340 ordnen wir der Knickschwingung der Methylengruppe in $C \cdot CH_2 \cdot X$ zu; die gleiche Abhängigkeit vom Substituenten X hinsichtlich Frequenzhöhe und Intensität findet man auch in den Äthyl- und Methylenderivaten (dort mit ω_8 bezeichnet, vgl. Mitteilung 107)[1]).

B. Derivate des Propylenoxyds.

Die Spektren Nr. 1, 3, 4, 5 und 6 der Abb. 3 stammen aus dem Anhang dieser Mitteilung, das jedenfalls unvollständige Spektrum Nr. 2 von Lespieau und Gredy (loc. cit.), und Nr. 7 aus Mitteilung 111

[1]) J. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **45** (1939) 69.

(vgl. die vorangehende Arbeit von KOHLRAUSCH und REITZ). Da das Verständnis der Spektren Nr. 1 bis 5 wieder durch den spektralen Übergang zum Propylenoxydradikal $C_2H_3O \cdot CH_2$ erreicht werden soll, ist vorerst die Analyse des Propylenoxydspektrums, das dessen Stelle vertritt, durchzuführen.

Dieses muß zunächst δ-Frequenzen der Methylgruppe aufweisen; wir ordnen sie, ähnlich wie im Abschnitt A, den in Abb. 3 mit Stern gekennzeichneten Linien 1166 (3), 1368 (0), 1456 (3b) zu, wobei letztere Frequenz anscheinend mit δ-Frequenzen des Äthylenoxyd-

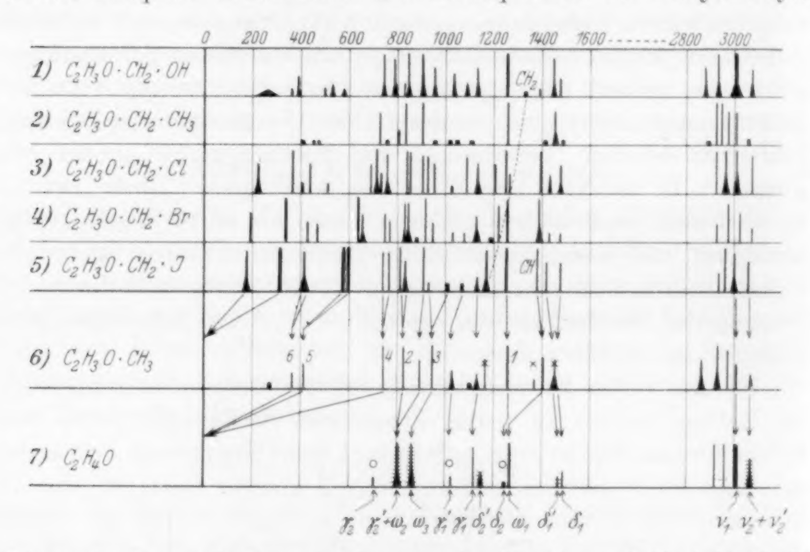


Abb. 3. Die RAMAN-Spektren der Derivate des Propylenoxyds Nr. 1 bis 5, des Propylenoxyds selbst Nr. 6 und des Äthylenoxyds Nr. 7.

ringes zusammenfällt. Das restliche Spektrum muß ohne Überkreuzung der Übergangslinien — wegen Symmetrielosigkeit sind alle Schwingungen von gleicher Rasse — in das des Äthylenoxydradikals überführbar sein. Das Spektrum des Äthylenoxyds selbst wurde in der vorangehenden Mitteilung analysiert; das Ergebnis ist am unteren Rand der Abb. 3 eingetragen, wobei die zu den Klassen B_1 und A_2 gehörigen γ-, δ- und ν-Frequenzen gestrichelt wurden. Es wird die naheliegende Annahme gemacht, daß im Äthylenoxyd**radikal** die jeweils tiefsten der γ- und δ-Frequenzen, das ist $\gamma_2 = 704$ und $\delta_2' = 1156$ entsprechend dem Fehlen einer CH-Bindung nicht vorhanden sein sollten.

Denkt man sich nun im Spektrum 7 die Linien γ_2 und δ_2', im Spektrum 6 die gesternten Linien sowie die etwas unsichere schwache Linie bei 1102 entfernt, dann ist der Übergang von 6 nach 7 zwangsläufig. Somit sind die im Spektrum Nr. 6 mit ω_1 bis ω_6 bezeichneten Linien als Ketten-, alle anderen als CH-Frequenzen anzusprechen; wobei zunächst allerdings unentschieden bleibt, ob ω_2 zu $\Delta\nu = 828$ (5) oder zu $\Delta\nu = 896$ (3) gehört. Wir entscheiden uns wegen der größeren Lagenkonstanz von $\Delta\nu \sim 900$ in den Spektren Nr. 1 bis 5 für $\gamma = 896$ und $\omega_2 = 828$. Die Linie $\Delta\nu = 1406$ (3) ordnen wir der Methingruppe (im Isobutylderivat $\Delta\nu \approx 1320$, vgl. Abschnitt A) zu.

Ist einmal die Zuordnung im Spektrum des Propylenoxyds gefunden, dann ist der Übergang von den Spektren Nr. 1 bis 5 in Abb. 3 zum Spektrum 6 wieder mehr oder weniger zwangsläufig. Auch hier kommt man (abgesehen vom tiefsten Frequenzgebiet) in die Zwangslage, alle Übergangslinien, die in Nr. 6 zu Kettenfrequenzen führen, doppelt zeichnen zumüssen; nur bei der Pulsationsschwingung ω_1 ist dies nicht der Fall, hier aber auch nicht zu erwarten: Denn wenn ω_1 gegen einen so groben Eingriff, wie es die Substitution am Ring ist, unempfindlich ist, kann man von dem viel geringeren Unterschied, der zwischen der Struktur zweier Rotationsisomeren besteht, noch viel weniger einen Einfluß auf ω_1 gewärtigen.

C. Vergleich zwischen den Isobutyl- und Propylenoxydderivaten.

Will man einen Vergleich ziehen zwischen den Spektren der Abb. 2 und 3, so muß man sich zuerst jene spektralen Unterschiede vergegenwärtigen, die auf die Ringbildung beim Übergang von der Struktur A zu der von B in Abb. 1 zurückzuführen sind. Dabei tritt für die am Ringsystem beteiligten Bindungen eine starke Veränderung in der Verteilung der CH- und Kettenfrequenzen ein. Bezüglich der die CH-Frequenzen betreffenden Verschiebungen verweisen wir auf die Aussagen der Tabellen D_1 und D_2 in der vorangehenden Mitteilung; die Veränderung des Kettenspektrums verfolgen wir an dem leicht berechenbaren Verhalten der folgenden Modelle: Mit den für ein gleichschenkliges Dreieck gültigen Formeln Nr. 6 in S.R.E. II, S. 65, bestimmen wir die Kettenfrequenzen für den Übergang der offenen propanähnlichen Kette $H_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2$ zum geschlossenen Cyclopropan, wobei sich gleichzeitig der Dreieckswinkel 2α verkleinern und die Kantenkraft f' vergrößern soll. Wir setzen $f(C \cdot C) = 4{\cdot}58$, $f' = k \cdot f$, winkelerhaltende Kraft $d = 0$, $m = M = 14$. Man erhält dann:

	Modell					Molekül	
für	$k = 0{\cdot}1$ $\alpha = 54°$	0·25 48°	0·50 42°	0·75 36°	1·00 30°	Propan	Cyclopropan
	$\omega_1 =$ 940	985	1065	1130	1185	867	1186
	$\omega_2 =$ 228	392	567	712	840	375	864
	$\omega_3 =$ 1042	993	944	886	840	1054	864

Am stetig veränderlichen Modell erkennt man, daß, in Übereinstimmung mit der Symmetrieüberlegung, die Frequenzverteilung des Cyclopropans aus der des Propans derart entsteht, daß die Frequenzen ω_1 und ω_2 der symmetrischen Schwingungen zunehmen, und die Frequenz ω_3 der antisymmetrischen Schwingung abnimmt, bis sie mit ω_2 entartet.

Berücksichtigt man diese durch den Ringschluß erzwungenen Unterschiede, dann erkennt man die nach der Ähnlichkeit der Strukturen A und B in Abb. 1 bereits erwartete Ähnlichkeit der Spektren in den Abb. 2 und 3. Besonders augenfällig ist sie natürlich für jene Frequenzen, die man als mehr oder weniger charakteristisch für die Bindungen der den beiden Strukturen gemeinsamen Gruppe $CH \cdot CH_2 \cdot X$ ansehen kann; dies zeigt die folgende Gegenüberstellung von Frequenzen aus den beiden Abbildungen:

		Kettendeformation		CX-Valenz		$\delta(CH_2)$
$X = Cl$	Abb. 2	219 (2 b)	336 (5)	$\omega' =$ 689 (6)	$\omega'' =$ 726 (10)	1263 (2)
	Abb. 3	222 (3 b)	369 (8)	694 (2)	719 (6 b)	1265 (3)
$X = Br$	Abb. 2	192 (3)	304 (8)	621 (6)	653 (10)	1227 (4)
	Abb. 3	197 (3)	339 (9)	643 (8)	655 (3 b)	1220 (4)
$X = J$	Abb. 2	175 (4 b)	284 (2)	582 (6)	602 (9)	1193 (8)
	Abb. 3	180 (4 b)	317 (10)	584 (8)	603 (8)	1170 (6 b)

Die zu vergleichenden Zahlen sind in der 1. und 4. Reihe fast identisch, in der 2. Reihe um einen nahezu konstanten Betrag (34 cm^{-1}) gegeneinander verschoben, in der 3. und 5. Reihe bis auf je eine Ausnahme wieder nahezu gleich.

Eine Erwartung hat sich jedoch nicht erfüllt: Die in der Einleitung besprochene und durch Zahlen belegte Regelmäßigkeit der Isobutylderivate in bezug auf die Intensitäten und Differenzen der CX-Valenzfrequenzen ω' und ω'' ist bei den Propylenoxydderivaten nicht, oder nicht so ohne weiteres zu sehen. Vielleicht kann man aber hierfür eine Erklärung finden: Wenn nämlich wirklich, so wie

Kohlrausch versuchsweise annahm, bei den Isobutylderivaten die höhere Frequenz ω'' zur geschlossenen cis-Form gehört und ihre höhere Intensität nur dem Umstand verdankt, daß es für die offene trans-Form nur eine, für die cis-Form jedoch zwei Einstellmöglichkeiten gibt, dann ist bei der Übertragung dieser Verhältnisse auf die Propylenoxydderivate zu bedenken, daß hier die beiden cis-Formen nicht ununterscheidbar sind. Denn das eine Mal steht die bewegliche CX-Bindung in der gleichen Ebene mit der $C \cdot O$-, das andere Mal mit der $C \cdot C$-Bindung. Im ersteren Falle wird ein „Ring" gebildet wie bei der cis-Form, z. B. des Äthylenchlorhydrins $HO \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$, im zweiten Fall wie bei der cis-Form des Propylchlorids $H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$; an diesen Vergleichssubstanzen, deren Spektren bekannt sind, sieht man aber deutlich, daß es für ω'' (CX) nicht gleichgültig ist, ob die Bindung CX einer $C \cdot O$- oder einer $C \cdot C$-Bindung gegenüber steht. Es gelten nämlich die Zahlen:

In		ω'	ω''		ω'	ω''
$H_3C \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$	für $X = Cl$	648 (8)	726 (5)	für $X = Br$	563 (10)	647 (7)
$HO \cdot H_2C \cdot CH_2 \cdot X$		657 (9)	747 (4)		567 (7)	666 (4)

Beim Übergang der endständigen Methylgruppe in die Oxydgruppe ändert sich die trans-Frequenz ω' im Mittel um 1%, die cis-Frequenz ω'' aber um rund 3%.

Es ist also denkbar, daß man, wenn man mit noch größerem Auflösungsvermögen spektroskopieren würde, eine weitere Aufspaltung der CX-Valenzfrequenzen in Abb. 3 erzielen könnte; in diesem Falle könnten Intensitätsverteilung und Frequenzdifferenzen recht verschieden sein von den hier bei nicht völlig erreichter Frequenztrennung gefundenen.

Anhang.

1. Epihydrinalkohol (Glycid). $O\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot CH_2 \cdot OH}$. Darstellung: $^1/_2$ Mol Peressigsäure wurde in ätherischer Lösung unter Kühlung mit $^1/_2$ Mol Allylalkohol versetzt; nach 6 Tagen mit KOH neutralisiert, getrocknet und fraktioniert. Dreimalige Destillation. Kp.$_{25}$ 73° bis 75° (Lit. Kp.$_{25}$ 75°). $n_{D,\,20°} = 1{\cdot}4261$. Dickflüssig. Pl. 3016 und 3016a, m. F., $t = 9$ und 14; Pl. 3017, o. F., $t = 9$. Trotz Zähflüssigkeit und einer Störung durch langsame Blasenbildung gute Streuspektren mit nur schwachem Untergrund. Wieder ein Beispiel, daß Zähigkeit und Untergrund nicht in direktem Zusammenhang stehen; wohl aber dürfte die Verwaschenheit (Zeichen v) der Linien mit ihr bzw. mit der Assoziation zusammenhängen.

$\Delta\nu = 257$ ($^1/_2$; Band, etwa 90 cm^{-1} breit) (e); 359 ($^1/_2$) (e); 392 (2b) (e, c); 501 ($^1/_2$) (e); 537 (1v) (e, c); 581 ($^1/_2$ bv) (e); 745 (5bv) (k, f, e, c); 792 (4bv)

(*k, i, e, c*); 832 (1) (*k, e*); 843 (5bv) (*k, e*); 903 (7bv) (*k, e*); 957 (3bv) (*k, e*); 1035 (2bv) (*k, e*); 1089 (1b) (*k, e*); 1137 (3bv) (*k, e*); 1258 (10) (*k, e*); 1329 (0) (*k, e*); 1396 ($^1/_2$bv) (*k, e*); 1451 (4bv) (*k, e*); 1477 (2) (*k, e*); 1638 (1) (*e*); 2874 (3sb) (*k, e*); 2932 (8b) (*q, p, k, i, e*); 3005 (10sb) (*q, k, e*); 3070 (3bv) (*p, o, i, e*).

Die Frequenz 1638 (1) gehört zu einer geringen Verunreinigung durch Allylalkohol [$a(C:C) = 1644$ (10)]; von der nächst stärksten Linie dieser Substanz, nämlich 1285 (7), ist schon nichts mehr zu bemerken. LESPIEAU und GREDY (loc. cit.), deren ausführliche Mitteilung in Bull. Soc. chim. France uns leider nicht zugänglich war, erhielten ein nach den Angaben der Tables annuelles offenbar unvollständiges Spektrum, welches nur 17 statt 25 Linien enthält, von denen 908 und 2930 als mittelstark, 1265 als stark, alle anderen als sehr schwach bezeichnet werden.

2. Propylenoxyd. $O\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot CH_3}$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau). Fünfmalige Fraktionierung bei Normaldruck. Kp. 35° (Lit. 34·2°). $n_{D,\,21(?)} = 1·3641$. Pl. 2836, m. F., $t = 14$; Pl. 2837, o. F., $t = 9$; *Ugd* m., *Sp* st.; $n = 52$.

$\Delta\nu = 277$ (0) (*e*); 371 (1) (*e, c*); 416 (2) (*k, e, c*); 467 (00?) (*k?, e?*); 508 (00) (*e*); 600 (00) (*e*); 745 (5) (*k, e, c*); 828 (5) (*k, e, c*); 896 (3) (*k, e*); 950 (6) (*k, e*); 1023 (2b) (*k, e*); 1102 ($^1/_2$) (*k, e*); 1135 (1b) (*k, e*); 1166 (3) (*k, e*); 1263 (7) (*k, e*); 1368 (0) (*k, e*); 1406 (3) (*k, e*); 1456 (3b) (*k, e*); 2864 (3b) (*p, k, i*); 2929 (7b) (*q, o, k, i, e*); 2975 (4) (*q, k, i, e*); 3006 (2) (*q, o, k, e*); 3065 (1b) (*p, o, k*).

Bisherige Beobachtungen scheinen nicht vorzuliegen.

3. Epichlorhydrin. $O\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot CH_2 \cdot Cl}$ (Kahlbaum). Dreimalige Destillation. Kp.$_{70}$ 47·4° bis 48·4°; Kp.$_{760}$ 118° bis 119° (Lit. Kp.$_{760}$ 117°); $n_{D,\,23} = 1·4363$. Pl. 2728, m. F., $t = 14$; Pl. 2729, o. F., $t = 9$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 67$.

$\Delta\nu = 222$ (3b) (*e, c*); 369 (8) (*i, g, f, e, c, + b*); 409 (1) (*e*); 441 (3) (*e, c, + b*); 515 (1) (*k, e*); 694 (3) (*k, g, e*); 723 (7b) (*k, g, f, ± e, c*); 760 (4b) (*k, e, c*); 845 (5b) (*k, e, c*); 904 (4) (*k, e*); 924 (4) (*k, e*); 958 (3) (*k, e*); 1033 (0) (*k, e*); 1092 (4) (*k, f, e*); 1138 (3b) (*k, i, e*); 1206 (3) (*k, e*); 1250 (8b) (*k, e*); 1395 (5) (*k, i, f, e*); 1434 (2b) (*k, e*); 1479 (3b) (*k, e*); 2924 (5) (*q, k, i, e*); 2964 (6b) (*q, p, k, e*); 3010 (5b) (*k, i, e*); 3068 (4) (*p, o, k, e*).

Gegenüber den Aufnahmen von LESPIEAU und GREDY (Tables annuelles) zeigen die unseren, die besser durchexponiert sind, mehr Einzelheiten; sonst herrscht gute Übereinstimmung (vgl. weiter unten Nr. 11).

4. Epibromhydrin. $O\langle{}^{CH_2}_{CH \cdot CH_2 \cdot Br}$ (Heyl, vorm. Fraenkel-Landau). Zweimalige Destillation. Kp.$_{60}$ 63·0° bis 64·4°; Kp.$_{760}$ 131° bis 138°. (Lit. 130° bis 140°). $n_{D,\,23} = 1·4780$. Pl. 2735 bzw. 2736, m. F., Sp. 0·06 bzw. 0·04, $t = 12$ bzw. $t = 18$; Pl. 2737, o. F., $t = 5$; *Ugd* m./st., *Sp* st.; $n = 60$.

$\Delta\nu = 197$ (3) (*f, ± e*); 339 (9) (*k, i, f, ± e, c*); 427 (2) (*k, e*); 468 (2) (*k, ± e*); 643 (10ssb, doppelt?) (*k, i, g, f, ± e, c*); 755 (3) (*k, f, e*); 776 (2) (*k, e, c*); 835 (3) (*k, e*); 847 (3) (*k, e*); 883 (0) (*k, e*); 915 (5) (*k, e*); 947 (2) (*k, e*); 1033 (1) (*k, e*); 1080 (1) (*k, e*); 1136 (3b) (*k, e*); 1195 (0) (*k*); 1220 (4) (*k, e*); 1255 (7b) (*k, e*); 1390 (7b)

(*k, f, e*); **1430** (1) (*k, e*); **1478** (1) (*k, e*); **2925** (2) (*q, k, e*); **2968** (4) (*q, p, o, k, e*); 3020 (3) (*e*); **3071** (1) (*k, e*).

Gute Übereinstimmung mit den Angaben von Lespieau und Gredy, vorausgesetzt, daß das Fehlen der wichtigen Linie $\Delta\nu = 1255$ (7 b) in den Tables annuelles nur ein Versehen ist (vgl. weiter unten Nr. 11).

5. Epijodhydrin. $O\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot J \end{matrix}$. Darstellung: Epichlorhydrin wurde mit KJ und Alkohol unter Rückfluß gekocht; das durch Eingießen in Wasser abgeschiedene Dijodhydrin wurde in ätherischer Lösung mit $NaOH$ zum Epijodhydrin umgesetzt, fraktioniert und mit Hg entfärbt. $Kp._{11}$ 51·5° bis 52·5° (Lit. $Kp._{12}$ 53°, $Kp._{24}$ 62°). Pl. 2768, m. F., $t = 8$; Pl. 2769, m. F. C., $t = 5$; *Ugd* s., *Sp* st.; $n = 60$.

$\Delta\nu = 180$ (4 b) ($\pm e, c$); **317** (10 b) (*k, i, g, f*, $\pm e, c$); **419** (4 b) (*k, f, e*); **596** (10, ssb, doppelt?); (*k, i, g, f*, $\pm e, c, + b$); **746** (4) (*k, e*); **769** (4) (*k, e*); **817** (5) (*k, e, c*); 837 (3 b) (*e*); **912** (5) (*k, i, e*); **932** (1) (*k, e*); **1017** (1/2) (*k, e*); **1069** (1/2) (*e*); **1134** (1 b) (*k, e*); **1170** (6 b) (*k, i, g, e*); **1253** (8) (*k, e*); **1383** (6) (*k, f, e*); **1421** (3) (*k, e*); 1478 (3) (*k, e*); **2934** (2) (*k*); **2960** (6) (*k, i, e*); **3000** (4 b) (*k, e*); **3054** (3 sb) (*k, e*?).

Anderweitige Beobachtungen liegen unseres Wissens nicht vor (vgl. weiter unten Nr. 11).

6. Epicyanhydrin. $O\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CN \end{matrix}$. Darstellung aus Epichlorhydrin und wässeriger KCN-Lösung unter Kühlung. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 167° bis 168° (Lit. 162°). Bisherige Beobachtung: keine. Aufnahme in der Festkörperapparatur F_1 (Aufstrahlungsmethode, *Hg e*-Erregung) auf Pl. 371, $t = 96$, Pl. 375, $t = 121$ mit (wegen des geringen Streuvermögens der Substanz) nur dürftigem Ergebnis.

$\Delta\nu = 589$ (00), **630** (0), **759** (0), **798** (1), **881** (00), **1022** (1/2), **1082** (1/2), **1247** (00), **1271** (1/2), **1414** (00), **1447** (00), **2246** (1), **2936** (1/2), **3000** (1/2).

7. Epihydrincarbonsäure. $O\langle\begin{matrix} CH_2 \\ | \\ CH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot OH \end{matrix}$. Darstellung durch Verseifen des Epicyanhydrins mit konzentrierter Salzsäure in der Hitze. Zweimal aus Wasser mit Aktivkohle umkristallisiert. Fp. 234° (Lit. 225°). Aufnahme in der Festkörperapparatur F_2 (komplementäre Filter, *Hg k*-Erregung), Pl. 106 bzw. 107, $t = 48$ bzw. 96, Ergebnis wenig befriedigend. Aufnahme in Apparatur F_1, Pl. 385, $t = 122$, Ergebnis etwas besser.

$\Delta\nu = 498$ (0) (*e*); **634** (1) (*e*); **713** (1) (*e*); **807** (3) (*k, e*); **831** (1/2) (*k*?); **900** (2) (*e*); 1020 (1/2) (*k, e*); **1091** (2 b) (*k, e*); **1208** (0) (*k, e*); **1273** (1/2) (*k, e*); **1302** (0) (*e*); **1414** (2 b) (*k, e*); **1450** (2 b) (*k, e*); 1654 (2 b) (*e*); 2914 (4 b) (*k, i, e*); 2931 (4 b) (*k, i, e*); 2987 (3 b) (*k, e*).

8. Isobutylamin. $(H_3C)_2HC \cdot H_2C \cdot NH_2$ (Kahlbaum). Viermal bei herrschendem Druck destilliert, zuletzt in Stickstoffstrom in das Raman-Rohr, das abgeschmolzen wurde. Die letztere Vorsichtsmaßregel gestattete auch eine Aufnahme mit ungefiltertem Licht, so daß genauere Aussagen über die CH- und NH-Frequenzen erhalten werden. Pl. 3030, o. F., $t = 20$; Pl. 3031, m. F., $t = 32$, beide

Male mit verengertem (0·04) Spalt; die Ergebnisse wurden mit den seinerzeit auf Pl. 554, 558, beide m. F., erhaltenen zusammengezogen zu einem Streuspektrum mit 57, meist breiten und verwaschenen Linien auf mittelstarkem Untergrund.

$\Delta\nu$ = 245 (1, Band, etwa 90 cm^{-1} breit); 361 (2b) (*e, c*); 482 (5b) (*k, f,* ± *e, c*); 591 (½b) (*e*); 766 (½?) (*e*); 795 (5sb) (*k, g, f, e, c*); 930 (3sb) (*k, e*); 957 (3b) (*k, e*); 1061 (2b) (*k, f, e*); 1127 (1b) (*k, e*); 1172 (2) (*k, e*); 1212 (½) (*k, e*); 1267 (½?) (*e*); 1297 (½b?), (*e*); 1330 (1sb) (*e*); 1455 (6b, doppelt?) (*k, f, e*); 2771 (½) (*k*); 2865 (8) (*p, k, i, e*); 2959 (7sb) (*q, p, k, i, e*); 3326 (5sb) (*q, k, i, e*); 3386 (3sb) (*q, p, o, k, i, e*).

9. Isobutylbromid. Aufnahmen m. F. und o. F. mit dem großen „Zeiß-Spektrographen für Physiker" und der zugehörigen längstbrennweitigen Kamera. Gegen unsere früheren Aufnahmen ergaben sich wesentlich mehr Einzelheiten. $n = 95$.

$\Delta\nu$ = 113 (½b) (*k, e*); 177 (1) (*e*); 192 (3sb) (*i,* ± *e*); 304 (8) (*k, i, f,* ± *e*); 393 (4) (*k, i,* ± *e*); 417 (3) (*k, i,* ± *e*); 468 (5) (*k,* ± *e*); 531 (0?) (*k, e*); 621 (6) (*k, f,* ± *e*); 653 (10) (*k, i, f,* ± *e*); 800 (3) (*k, e*); 812 (4) (*k, i, e*); 842 (0b) (*k, e*); 926 (2) (*k, e*); 945 (3) (*k, e*); 959 (4b) (*k, e*); 1060 (½) (*k, e*); 1107 (2) (*k, e*); 1167 (0) (*k, e*); 1197 (½) (*k*); 1204 (½) (*k, e*); 1227 (4) (*k, e*); 1308 (3) (*k, e*); 1429 (2) (*k, e*); 1444 (3) (*k, e*); 1458 (2) (*k, e*); 2760 (½) (*q, p, k*); 2849 (1) (*k*); 2868 (8) (*p, k, i, e*); 2880 (3b) (*p, k*); 2906 ± 10 (4) (*k, i, e*); 2934 (3) (*q, k*); 2950 (8) (*q, k, i*); 2962 ± 8 (8) (*q, k, i, e*); 2994 (5) (*q, k*); 3002 (2) (*q, p, k*).

10. Isobutylchlorid. Aufnahmen m. F. und o. F. mit großer Dispersion. $n = 89$.

$\Delta\nu$ = 121 (2b) (*k, e*); 164 (1v) (*e*); 219 (2b) (± *e*); 336 (5) (± *e*); 407 (4) (*k,* ± *e*); 428 (5) (*k, i, f,* ± *e*); 520 (2) (*k, i, e*); 689 (6) (*k, i, f,* ± *e*); 726 (10) (*k, f,* ± *e*); 804 (3) (*k, e*); 819 (5) (*k, i, f, e*); 926 (1) (*k, e*); 946 (3) (*k, e*); 961 (2b) (*k, e*); 1091 (2) (*k, f, e*); 1116 (2) (*k, e*); 1158 (1) (*k, e*); 1174 (1) (*k, e*); 1212 (½sb) (*k, e*); 1263 (2) (*k, e*); 1316 (3) (*k, e*); 1435 (4) (*k, f, e*); 1446 (5) (*k, g, f, e*); 1461 (4) (*k, f, e*); 2762 (½) (*q, k*); 2863 (2) (*k*); 2875 (6) (*q, k, i, e*); 2898 (4) (*k, e*); 2908 (6) (*q, k, e*); 2930 (4) (*q, k, e*); 2950 (2) (*q, k, e*); 2972 (5b) (*q, o, k, e*); 2984 (4b) (*q, p, k*).

11. Die Wiederholung der Raman-Aufnahmen von Epichlor-, Epibrom-, Epijodhydrin mit dem Zeiß-Spektrographen zeigte:

In Epichlorhydrin (vgl. Nr. 3) spaltet 723 (7b) auf in 719 (6b) und 739 (2); ebenso spaltet 845 (5b) auf in 844 (4) und 855 (4) und endlich 1250 (8b) in 1250 (8) und 1265 (2).

In Epibromhydrin (vgl. Nr. 4) spaltet 643 (10b) auf in 643 (8) und 655 (3b).

In Epijodhydrin (vgl. Nr. 5) spaltet 596 (10, ssb) auf in 584 (8) und 603 (8).

Zum Schlusse sprechen wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung dieser Arbeiten unseren Dank aus.

Über die Diffusion von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium[1]). II.

Von

W. Jost und **A. Widmann.**

(Mit 1 Abbildung im Text.)

(Eingegangen am 4. 12. 39.)

Es wird die Methodik der Untersuchung der Diffusion von Wasserstoff in Palladium diskutiert und gezeigt, welche grundsätzlichen Schwierigkeiten Präzisionsmessungen entgegenstehen. Die bisherigen und die hier mitgeteilten Versuche ergeben das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von H und von D in Palladium zu $< \sqrt{2}$. Dieser Befund wird diskutiert im Hinblick auf die Tatsache, daß sicher ein Unterschied der Nullpunktsenergien von H und von D im Palladiumgitter existiert, der eigentlich der Aktivierungswärme für den Platzwechsel zugute kommen und obiges Verhältnis vergrößern sollte.

1. Allgemeines über die Meßmethode und Fehlerquellen.

Vor längerer Zeit[2]) ist an dieser Stelle über Messungen der Diffusionsgeschwindigkeit von H und von D in Pd berichtet worden. Der wesentlichste systematische Fehler, durch den diese Messungen gefälscht werden können, ist das Hereinspielen der Grenzflächenreaktion $H_2(\text{Gas}) \rightarrow 2\,H$ (gelöst in Palladium); man scheidet diese Fehlermöglichkeit weitgehend aus, indem man den Diffusionsweg in der festen Phase möglichst groß macht, weil dann der „Widerstand" der Phasengrenzreaktion gegenüber dem Diffusionswiderstand verkleinert wird. Auf Grund vorliegender Messungen der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion[3]) läßt sich abschätzen, daß man recht große Diffusionswege braucht, um von dem Einfluß der Grenzfläche sicher unabhängig zu sein; deshalb war in der ersten Arbeit die Gasaufnahme einer Palladiumkugel von 15 mm Durchmesser verfolgt worden. Damit waren Messungen zwischen 200° und 300° C möglich, mit einer Meßgenauigkeit von $\sim 2\%$, wenn man nur die für eine einzelne Meßreihe in Betracht kommenden Ungenauigkeiten berücksichtigt (vgl. unten S. 288). Oberhalb 300° verlief für eine exakte Messung die Diffusion zu schnell, unterhalb 200° war die Grenzflächenreaktion nicht mehr

[1]) Vgl. hierzu die Dissertation A. Widmann. Hannover 1939. [2]) W. Jost und A. Widmann, Z. physik. Chem. (B) **29** (1935) 247. [3]) C. Wagner, Z. physik. Chem. (A) **159** (1932) 459.

zu vernachlässigen. Damit der Meßbereich nach tieferen und höheren Temperaturen erweitert werden konnte und damit eventuell die Meßgenauigkeit noch etwas gesteigert werden sollte, wurden in der vorliegenden Arbeit außer mit einer 15-mm-Kugel auch Messungen mit einer 30 mm Kugel ausgeführt, die uns von der Platinschmelze G. Siebert-Hanau freundlichst zur Verfügung gestellt war. Damit konnte der Meßbereich nach oben und nach unten um je etwa 100° C ausgedehnt werden.

Wie in der I. Mitteilung wurde die aufgenommene Gasmenge manometrisch verfolgt, bei nur wenig variierendem Gesamtdruck. Zur Druckmessung dienten neben dem schon früher verwandten Quarzspiralmanometer (Empfindlichkeit $\sim 1/_{23}$ mm Hg) zwei verschiedene Apiezonöl-Differentialmanometer mit einer Empfindlichkeit von bzw. $3 \cdot 10^{-3}$ und $6 \cdot 10^{-3}$ mm Hg (das eine schrägliegend). Wegen der Viscosität des Apiezonöls mußten die Manometerkapillaren 2·8 mm weit genommen werden. Abgelesen wurde nur an dem einen Schenkel des Manometers; der andere besaß in halber Höhe eine zylindrische Erweiterung, in der sich das Ölniveau befand, durch einen Wassermantel temperiert. Die Erweiterung befand sich in halber Höhe des 1·5 m langen vertikalen Manometers, weil sowohl Druckabnahmen, wie Druckzunahmen zu messen waren.

Die Gase H_2 bzw. D_2 wurden in der früher angegebenen Weise gewonnen und durch Diffusion durch ein geheiztes Palladiumröhrchen gereinigt; sie wurden in vier Vorratskolben von 6·31, 5·89, 5·73 und 0·64 l Inhalt aufbewahrt, die einzeln oder zusammen an die Apparatur angeschlossen werden konnten; die Kolben befanden sich in einem großen Wasserbad. Ein derartig großes und außerdem variierbares Gasvolumen war nötig, wenn mit der großen Palladiumkugel (von 168·7 g) bei der Gasaufnahme oder -abgabe eine vernünftige relative Druckänderung ($\sim$1 bis einige Prozent) erhalten werden sollte.

Die Kugel hing auf einem Ring an drei Platindrähten in einem Glasgefäß in einem Ofen. Zu Versuchsbeginn wurde dieses evakuierte Gefäß (bzw. auch das Gefäß mit einem gewissen Gleichgewichtsdruck an Wasserstoff, mit welchem die Kugel vorher gesättigt war) mit den Gasvorrätsgefäßen und dem Manometer bzw. den Manometern kommunizieren lassen und zwar mit beiden Schenkeln. Erst nachdem Druckausgleich innerhalb der Apparatur eingetreten ist, wird die Verbindung zu dem Niveaugefäß des Manometers geschlossen und nunmehr die Druckänderung verfolgt. Bei Versuchen mit großer Druckände-

rungsgeschwindigkeit hinkt das Ölmanometer wegen der Viscosität des Öles nach[1]), und die Ablesungen an dem Quarzspiralmanometer sind vorzuziehen, die im Falle großer Druckänderung auch immer genau genug sind. Für weitere experimentelle Einzelheiten sei auf A. Widmann (loc. cit.) verwiesen.

Die Auswertung erfolgte in der früher schon angegebenen Weise[2]), unter Zugrundelegung des Ausdrucks

$$\frac{\bar{c}_t - c_e}{c_a - c_e} = \frac{6}{\pi^2} \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{1}{\nu^2} e^{-\nu^2 t/\tau}, \tag{1}$$

worin $\bar{c}_t$ mittlere Konzentration von $H(D)$ in Pd zur Zeit t, c_a und c_e, Konzentrationen zu Beginn und Ende sind und $\tau = r^2/\pi \boldsymbol{D}$ ist, r = Radius der Kugel, $\boldsymbol{D}$ = Diffusionskoeffizient.

(1) gilt, falls an der Kugeloberfläche die $H(D)$-Konzentration für alle Zeiten konstant gehalten wird. Da wir durch Druckabnahme messen, ist diese Randbedingung nicht exakt erfüllt, die Abweichungen wurden aber immer sehr klein gehalten, da die relative Druckänderung maximal nur wenige Prozent betragen sollte, und da die Änderung der $H(D)$-Gleichgewichtskonzentration im Palladium wegen der Wurzelbeziehung nur halb so groß ist. Daß der gefundene zeitliche Verlauf sehr genau durch (1) gegeben ist, wurde von uns immer wieder verifiziert (vgl. I, sowie A. Widmann, loc. cit.). Mißt man mit dem Apiezonöldifferentialmanometer, so vergehen einige Sekunden, bis sicherer Druckausgleich innerhalb der Apparatur eingetreten ist, und bis der erweiterte Manometerschenkel von der Apparatur abgeschlossen werden kann. Falls in diesen wenigen Sekunden schon eine merkbare Druckabnahme stattgefunden hat, so wird diese anfängliche Druckänderung nicht mit erfaßt. Man überzeugt sich aber, daß auch in solchen Fällen die Auswertung der Messung nicht beeinträchtigt ist. Denn gibt man den Manometerausschlag in willkürlichen Skalenteilen (Skt.) an, so wird der linksstehende Ausdruck von (1):

$$\frac{c_t - c_e}{c_a - c_e} = \frac{Skt._t - Skt._e}{Skt._a - Skt._e}.$$

Ein Fehler im Anfangspunkt wirkt sich nur im Nenner dieses Ausdruckes aus, der für jeden Zeitpunkt um den gleichen Faktor ge-

[1]) Wegen des damit verbundenen schädlichen Raumes durften die Kapillaren des Manometers nicht noch weiter genommen werden. [2]) Vgl. H. Dünwald und C. Wagner, Z. physik. Chem. (B) **24** (1934) 53. Frank-Mises, Differential- und Integralgleichungen der Physik.

fälscht wird. Der Logarithmus dieser Größe wird also um ein konstantes Glied gefälscht. Nun ist aber die bequemste Auswertung von (1) die, daß man $\log (\bar{c}_t - c_e)/(c_a - c_e)$ gegen t aufträgt; für nicht zu kleines t/τ ergibt sich dabei eine Gerade, aus deren Neigung τ (und damit D) ermittelt werden kann. Bei Versuchen, wo eine Unsicherheit des Anfangspunktes nicht in Frage kam, wurde, wie in I, so gearbeitet, daß aus dem geradlinigen Verlauf für größere t/τ ein angenäherter Wert von τ entnommen wurde, der dann durch Probieren so verbessert wurde, daß der damit berechnete Kurvenverlauf für alle t sich den Experimenten möglichst gut anschließt (auf Punkte mit $\log (\bar{c}_t - c_e)/(c_a - c_e) < -0{\cdot}8$ wurde dabei kein Gewicht mehr gelegt, da diesen nur noch sehr kleine Druckänderungen gegen Versuchsende entsprechen). Dies hat den Vorteil, daß die am besten meßbaren großen Druckänderungen zu Beginn bei der Auswertung mit berücksichtigt werden, während sie bei Verwendung nur des geradlinigen Kurventeils unberücksichtigt bleiben. Die Übereinstimmung des mit passendem τ gezeichneten Kurvenverlaufes mit den Meßpunkten ist außerordentlich gut, wie aus I und A. Widmann (loc. cit.) zu ersehen ist. Dies ist ein Zeichen, daß die abgeschätzte Meßgenauigkeit von $\pm 2\%$ innerhalb eines Versuches auch wirklich erreicht wird.

Trotzdem können sich gelegentlich von Versuch zu Versuch erhebliche größere Abweichungen ergeben. Ein großer, aber leicht vermeidbarer Fehler ergab sich z. B., als bei Messungen mit Deuterium durch einen undichten Hahn eine geringe Menge Luft in die Apparatur gelangt war ($\sim 3/4\%$), wie aus der nachträglich festgestellten Druckzunahme geschlossen wurde. Darnach ergaben sich scheinbare Diffusionskonstanten, die bis auf $1/4$ der vorher gemessenen Werte herabgingen; der Einfluß dürfte in diesem Falle weitgehend von der Oberfläche herrühren, so daß gar keine reine Diffusionsgeschwindigkeit mehr gemessen wurde.

Es existieren aber auch Abweichungen, die zunächst ohne ersichtlichen Grund scheinen. Nun ist bekannt[1]), daß die Diffusionsgeschwindigkeit von Wasserstoff in Palladium stark von der Vorgeschichte abhängt; in hartem, gewalztem Palladium ist sie wesentlich größer als in weichem, ausgeglühtem Material. Wir verwendeten aus diesem Grunde schon immer ein Palladium, das vorher bei höherer

[1]) G. Tammann und J. Schneider, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928) 43. A. Coehn und K. Sperling, Z. Physik **83** (1933) 291.

Temperatur getempert war. Das bietet aber offenbar noch nicht genügend Sicherheit gegen das Auftreten neuer Spannungen. Denn selbst wenn man das Auftreten neuer Spannungen verhindern wollte, indem man vor jeder Meßreihe die Kugel lange Zeit auf der Versuchstemperatur hielte, so wären damit immer noch nicht die mit der Wasserstoffaufnahme selbst verbundenen Spannungen ausgeschaltet: denn durch Wasserstoffaufnahme wird das *Pd*-Gitter gedehnt. Als drastischsten, daher rührenden Effekt können wir anführen, daß bei dem Versuch die Diffusionsgeschwindigkeit bei 80° C in der (wasserstoffreicheren) β-Phase des Systems $Pd-H$ zu messen, die 30-mm-Kugel geborsten ist, wobei zwei über 1 cm lange und mehr als 0·5 cm tiefe Risse entstanden. Die β-Phase ist die wasserstoffreichere Phase des Systems, die aber ohne Umwandlung des *Pd*-Gitters, nur unter Aufweitung um etwa 10% aus der α-Phase entsteht. Bei unserem Versuch enthielt die *Pd*-Kugel 6·06 l Wasserstoff von Normalbedingungen gelöst, entsprechend $PdH_{0·54}$; die Sättigung mit dem Gas hatte 3 Wochen gedauert, da das Nachfüllen des aufgenommenen Wasserstoffes durch das *Pd*-Röhrchen nur langsam erfolgt. In diesem Fall lagen die inneren Spannungen also, trotz der langsamen Anreicherung, weit über der Zerreißgrenze, aber auch bei geringen Wasserstoffaufnahmen dürften merkbare Spannungen auftreten können. Dadurch dürfte die Grenze der erreichbaren Meßgenauigkeit überhaupt gegeben sein, sofern man nicht zu Messungen im stationären Zustand übergeht (vgl. unten).

2. Die Ergebnisse.

Während der vorliegenden Untersuchung waren eine größere Zahl von Messungen mit der 30-mm-Kugel mit H zwischen 120° und 402° C ausgeführt worden, sowie Messungen mit D zwischen 200° und 300° C. Wegen des beschriebenen Platzens der Kugel konnten die Messungen dann nicht weiter fortgeführt werden. Sie wurden dann noch ergänzt durch eine Reihe von Messungen mit der 7·5-mm-Kugel. Es ergab sich dabei ein systematischer Unterschied zwischen den Messungen mit den beiden Kugeln, indem die mit der größeren gefundenen Diffusionskoeffizienten um bis zu 50% höher liegen, als die mit der kleineren erhaltenen Werte. Das mag vielleicht zu einem Teil durch ein Hereinspielen einer Grenzflächenreaktion bei der kleineren Kugel bedingt sein, dürfte aber zum Teil, wenn nicht sogar überwiegend, eine Folge eines verschiedenen Zustandes des Palladiums in

beiden Fällen sein (eventuell könnten auch geringfügige Verunreinigungen des Palladiums mitspielen). Das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten von H und von D ergibt sich aber in beiden Fällen und praktisch unabhängig von der Temperatur zu $\approx 1{\cdot}3$, also bestimmt nicht größer als $\sqrt{m_{D_2}/m_{H_2}} = \sqrt{2}$.

In Abb. 1 sind die mit der großen Kugel erhaltenen Resultate für H und für D graphisch wiedergegeben, und zwar sind jeweils Mittelwerte für eine Temperatur eingetragen, wobei die Zahl der Einzelmessungen mit vermerkt ist. Wie oben auseinander gesetzt, wurden in solchen Fällen, in denen Messung mit Quarzspiral- und mit

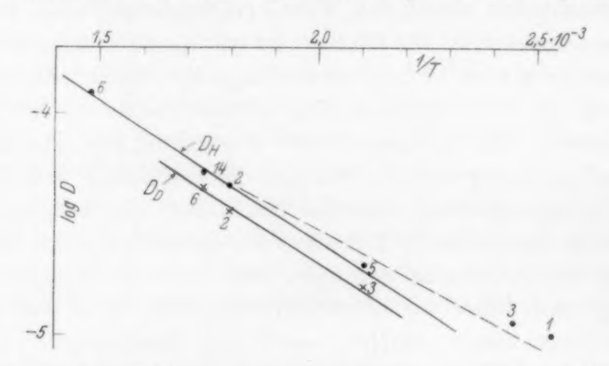


Abb. 1. Diffusionskoeffizienten (D cm² · sec⁻¹) von Wasserstoff und von Deuterium in Palladium (bei jedem Meßpunkt Zahl der Einzelmessungen vermerkt).

Ölmanometer bei großen Druckänderungsgeschwindigkeiten verschiedene Werte liefern, der Quarzmanometerwert bevorzugt. Läßt man die Meßwerte unterhalb 200° unberücksichtigt, so lassen sich innerhalb der Meßgenauigkeit die Werte für H und für D mit der früher angegebenen Aktivierungsenergie von 5720 cal darstellen, wobei die konstanten Faktoren größer als früher angegeben sind (im Gegensatz zu den Messungen mit der kleinen Kugel) und sich etwa um den Faktor 1·26 für H und für D unterscheiden. Daß die Werte unter 200° unberücksichtigt bleiben, wird einerseits dadurch nahegelegt, daß hier nur wenige Messungen ausgeführt werden konnten, und daß Störungen infolge innerer Spannungen hier am wahrscheinlichsten sind. Andererseits liegen mit Deuterium nur Messungen oberhalb 200° vor, so daß für einen Vergleich sowieso nur das Temperaturgebiet zwischen 200° und 300° C in Frage kommt. Eine Wiederholung der Versuche unterhalb 200° und ihre Ausdehnung auf Deuterium war leider nicht

möglich, da die Kugel zerplatzte. Würde man die tiefsten Meßpunkte mit berücksichtigen, so ergäbe sich für H eine Aktivierungsenergie von $\sim 4{\cdot}5$ kcal, doch scheint ein solches Verfahren wegen des geringen Gewichtes dieser Meßpunkte nicht überzeugend. Die Formeldarstellungen sind:

$$\boldsymbol{D}_H = 8{\cdot}43 \cdot 10^{-3} \exp.\,(-5720/RT)\ \mathrm{cm^2 sec^{-1}}.$$
$$\boldsymbol{D}_D = 6{\cdot}70 \cdot 10^{-3} \exp.\,(-5720/RT)\ \mathrm{cm^2 sec^{-1}}.$$

Messungen mit der kleinen Kugel ergaben im wesentlichen die bereits früher mitgeteilten Zahlenwerte. Vergleich der Diffusionsgeschwindigkeiten zwischen H und D lieferte $\boldsymbol{D}_H/\boldsymbol{D}_D \approx (1{\cdot}20) \div 1{\cdot}31$, wobei die höheren Werte, die sich auf eine große Zahl von Meßpunkten stützen, die wahrscheinlichsten sind. Früher (loc. cit.) hatten wir 1·27 gefunden.

Soweit wir Versuche bei merklich variierten H-Konzentrationen im Palladium ausgeführt haben, ergab sich keine systematische Variation der Diffusionsgeschwindigkeit mit der Konzentration. Die Konzentrationsabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeit muß also recht klein sein in Übereinstimmung mit den Resultaten von DUHM[1]), der auch in der β-Phase die gleiche Diffusionsgeschwindigkeit wie in der α-Phase fand.

Unsere Messungen in der β-Phase haben wegen des Platzens der Kugel keine quantitative Bedeutung; wertet man sie formal aus, so zeigt sich jedenfalls, daß auch noch bei 80° C in der β-Phase die Diffusionsgeschwindigkeit beträchtlich ist ($\boldsymbol{D} \approx 10^{-6} \div 10^{-5}\,\mathrm{cm^2 sec^{-1}}$).

Wegen der bei diesen Messungen beobachteten Anomalien wurden einige Messungen mit H und D bei 200° und 283·7° angeschlossen, die ebenfalls anormal verliefen, insbesondere ein Verhältnis $\boldsymbol{D}_H/\boldsymbol{D}_D$ von nur wenig über 1 lieferten. Darauf wurde die Kugel aus dem Ofen ausgebaut und festgestellt, daß sie geplatzt war. Da infolgedessen die Oberfläche vergrößert, der Diffusionsweg verkleinert war, so ist es nicht verwunderlich, wenn die Gasaufnahme an sich schneller, aber stärker durch Grenzflächenvorgänge beeinflußt verläuft. Es ist aber trotzdem bemerkenswert, daß die Einflüsse so zusammenwirken, daß der Unterschied zwischen H und D verwischt wird.

Eine grundsätzliche Verbesserung der Resultate dürfte nur durch Messungen im stationären Zustand möglich sein, wo man versuchen kann, innere Spannungen sich ausgleichen zu lassen. Soll der Ein-

[1]) B. DUHM, Z. Physik **94** (1935) 434; **95** (1935) 801.

fluß der Grenzflächenreaktion ausgeschlossen sein, so muß man mit einer großen Schichtdicke arbeiten. Wir führten Vorversuche mit einem an den Enden verdickten Palladiumstab von 5 cm Länge und 6 mm Durchmesser aus, die aber noch zu keinem Resultat führten, offenbar, weil das Austreten von Wasserstoff nach den Seiten noch nicht genügend unterbunden war, obwohl diese mit mehrfachen Schichten schlecht wasserstoffdurchlässiger Metalle überzogen waren. Es ist jedoch geplant, Versuche in dieser Richtung wieder aufzunehmen.

3. Diskussion der Ergebnisse.

Das Ziel der Arbeit war gewesen, den Unterschied in Größe und Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von H und von D zu bestimmen. Hinsichtlich der Absolutgröße kann wohl mit Sicherheit gesagt werden, daß $\boldsymbol{D}_H/\boldsymbol{D}_D$ nicht größer als $\sqrt{2}$ ist, wahrscheinlich sogar kleiner, $\sim 1{\cdot}3$. Die Temperaturabhängigkeit läßt sich für H und D durch die gleiche Aktivierungsenergie darstellen; innerhalb der Grenzen der Meßfehler wäre aber auch ein geringer Unterschied in der Aktivierungswärme möglich.

Jede elementare Theorie ließe als Verhältnis der konstanten Faktoren etwa $\sqrt{2}$ erwarten, sowohl wenn man $\boldsymbol{D}$ prop. $\lambda \cdot v$ als auch, wenn man $\boldsymbol{D}$ prop. $\lambda^2 \nu$ ansetzt (λ = freie Weglänge $\approx$ Gitterabstand; v mittlere thermische Geschwindigkeit, ν Schwingungsfrequenz des diffundierenden Teilchens im Gitter); denn v und ν sind proportional $1/\sqrt{\text{Masse}}$[1]). Falls ein Unterschied der Aktivierungswärmen auftritt, so würde man erwarten, daß hierfür überwiegend der Unterschied der Nullpunktsenergien der Schwingungen im Gitter verantwortlich ist. Da die Schwingungsfrequenz für H höher sein muß als für D, würde das eine Verringerung der Aktivierungsenergie für H gegenüber D bedeuten. Das hätte zur Folge, daß $\boldsymbol{D}_H/\boldsymbol{D}_D > \sqrt{2}$ werden müßte, während die Experimente ergeben, daß, sofern Abweichungen vorhanden sind, diese in dem Sinne wirken, daß $\boldsymbol{D}_H/\boldsymbol{D}_D < \sqrt{2}$ wird.

Man überlegt sich aber auch elementar, daß der Unterschied der Nullpunktsenergien sich nicht unbedingt so auswirken muß. In seiner normalen Lage schwingt ein H-Atom im Gitter in drei Dimensionen; auch noch während der Platzwechselbewegung wird es in den Richtungen senkrecht zu dieser Bewegung schwingen. Da der Platzwechsel

[1]) Solange man von Abweichungen, die durch die „reduzierte Masse" hereinkommen, absieht; diese sind bei H und D im Palladiumgitter sicher außerordentlich klein.

in einem „Hindurchquetschen“ zwischen den Nachbaratomen besteht, so ist es denkbar, daß der Potentialanstieg dort wesentlich steiler (die Krümmung in der Ruhelage stärker) wird, und infolgedessen eine gegenüber der Gleichgewichtslage erhöhte Nullpunktsenergie ins Spiel kommt[1]). Wäre diese Nullpunktsenergie je Freiheitsgrad um 50% höher als in der Gleichgewichtslage, so würde sich der Einfluß der Nullpunktsenergie gerade herausheben (da zwei gegenüber drei Schwingungsfreiheitsgraden vorhanden sind). Wäre die Frequenz auf der Höhe der Schwelle noch größer, so würde die Nullpunktsenergie eine Erhöhung der Aktivierungsenergie verursachen, die sich bei H stärker auswirken müßte als bei D. Es macht also keine Schwierigkeiten, das Fehlen des Einflusses der Nullpunktsenergie oder sogar eine Wirkung im entgegengesetzten Sinne zu verstehen, aber es ist natürlich nicht möglich, irgendwelche sicheren Voraussagen darüber zu machen. Die Anwendung der transition-state-Methode[2]) würde im wesentlichen dasselbe liefern. Hat das bewegliche Atom im Normalzustand drei klassisch zu behandelnde Schwingungsfreiheitsgrade im „Übergangszustand“, also auf der Höhe des zu überwindenden „Passes“ einen Translationsfreiheitsgrad und zwei Schwingungsfreiheitsgrade, so wird die Geschwindigkeitskonstante, d. h. Zahl der Platzwechsel pro Sekunde:

$$k = \frac{\left(\frac{kT}{h\nu'}\right)^2 \frac{kT}{h} e^{-E/RT}}{\left(\frac{kT}{h\nu}\right)^3} \quad (\approx \nu e^{-E/RT}, \text{ falls } \nu' \approx \nu),$$

wenn ν die Frequenz des H im Gitter, ν' diejenige auf dem Paß bedeutet.

Bei einem Abstand λ äquivalenter Potentialmulden, würde der Diffusionskoeffizient

$$D \approx {}^1/_3\, \lambda^2 \nu e^{-E/RT}.$$

Insbesondere bleibt auch die Proportionalität mit $1/\sqrt{m}$ erhalten, da ν diesem proportional ist (solange wir das Atom als in einem starren Gitter unendlich großer Masse schwingend ansehen). Diese

[1]) Diese Art der Überlegung, die Schwingungen senkrecht zur Translationsbewegung unabhängig von dieser zu behandeln, scheint äußerst bedenklich, entspricht aber dem bei der transition-stateMethode angewandten Verfahren. Die Bedenken würden entfallen beim Vorhandensein einer Mulde auf der Paßhöhe, wie es vielleicht tatsächlich der Fall ist. [2]) H. Eyring, J. chem. Physics **3** (1935) 107. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. **31** (1935) 875. Vgl. E. Wigner, Trans. Faraday Soc. **34** (1938) 29.

Abhängigkeit geht verloren, wenn die Zustandssumme gequantelter harmonischer Oszillatoren mit $h\nu \gg kT$ angenommen wird, es bliebe dann:

$$k \approx \frac{kT}{h} e^{-E/RT}.$$

In diesem Falle bliebe für H und D nur der von der Nullpunktsenergie herrührende Unterschied in die Aktivierungsenergie übrig. Je nach den Annahmen, die man über das Verhältnis von $h\nu$ zu kT einführt, könnte man jedes Verhältnis der konstanten Faktoren für D_H und D_D zwischen $\sqrt{2}$ und 1 erhalten. Jedoch ist der harmonische Oszillator sicher eine sehr schlechte Näherung für das H-Atom im Pd-Gitter, das mit einer Aktivierungsenergie von 5·7 kcal bereits seine Potentialmulde verlassen kann, außerdem trifft $h\nu \gg kT$ nicht zu.

Versucht man aus der Erfahrung, Angaben über die Nullpunktsenergie von H und D in Palladium zu gewinnen, so stehen dazu nur die Angaben über die Gleichgewichte $H_2 (D_2)$ Gas $\rightarrow H (D)$ gelöst in Pd zur Verfügung. Diese ergeben sowohl für die α-Phase (MELVILLE und RIDEAL)[1]), als auch für die β-Phase (GILLESPIE)[2]) einen Unterschied für die Lösungswärmen von H und D, der kleiner ist als es dem Unterschied der Nullpunktsenergie von H_2 und D_2 in der Gasphase entspricht. Man muß daraus schließen, daß die $H - Pd$-Phase energiereicher ist als die $D - Pd$-Phase; der Unterschied muß im wesentlichen aus dem Unterschied der Nullpunktsenergien herrühren, welche man für H nach MELVILLE und RIDEAL um etwa 500 cal größer annehmen muß als für D (bei genauerer Abschätzung spielt die verschiedene spezifische Wärme von H und D in Pd eine Rolle, sowie die durch Wasserstoffaufnahme bewirkte Änderung der spezifischen Wärme des Palladiums). Die sehr genauen Messungen von SIEVERTS und Mitarbeitern[3]) über die Gleichgewichte von H und D mit Palladium, lassen ebenfalls erkennen, daß die Temperaturabhängigkeit des Quotienten der Löslichkeiten von H und von D in Pd nicht völlig mit der des Quotienten der Atomkonzentrationen in gasförmigem H_2 und D_2 (berechnet nach JOHNSTON und LONG)[4]) übereinstimmen. Es bleibt also als Erklärung nur, daß auch durch die feste Phase noch eine

[1]) MELVILLE und RIDEAL, Proc. Roy. Soc. London (A) **153** (1935) 89.
[2]) L. J. G. GILLESPIE und W. R. DOWNS, J. Amer. chem. Soc. **61** (1939) 2496. Vgl. auch A. R. UBBELOHDE, Proc. Roy. Soc. London (A) **159** (1937) 295, 306.
[3]) A. SIEVERTS und G. ZAPF, Z. physikal. Chem. (A) **174** (1935) 359; A. SIEVERTS und W. DANZ, Z. physical. Chem. (B) **34**) 1936) 158; **38** (1937) 46.
[4]) H. C. JOHNSTON und E. A. LONG, J. chem. Physics **2** (1934) 389, 710.

Temperaturabhängigkeit hereinkommt, wofür primär der Unterschied der Nullpunktsenergien verantwortlich sein muß[1]), der in der Größenordnung zu obigem Wert paßt[2]).

Es wäre denkbar, daß für *H* in *Pd* noch energiereichere Gleichgewichtslagen im Zwischengitterraum existieren, über welche der Platzwechsel erfolgt[3]); das würde an den vorstehenden Folgerungen nichts Wesentliches ändern.

Als wahrscheinlichstes Resultat ergibt sich: Es besteht zwar ein hauptsächlich von der Nullpunktsenergie herrührender Energieunterschied zwischen *H* und *D* im *Pd*-Gitter, dieser kommt aber wahr-

[1]) Damit zusammenhängen muß außer einem Unterschied der spezifischen Wärmen auch noch ein Unterschied in der für die Aufweitung des *Pd*-Gitters aufzuwendenden Arbeit; diese muß für *H* und *D* verschieden sein, da die Gitteraufweitung für beide verschieden ist.

[2]) Man kann versuchen, unter Benutzung der Erfahrungen über die *H*- und *D*–*Pd*-Gleichgewichte die Rechnungen nach der transition-state-Methode quantitativ durchzuführen. Da es sich zeigen wird, daß bereits, ohne Berücksichtigung eines Unterschiedes in den Schwellenenergien für *H* und *D*, das Verhältnis D_H/D_D mindestens so groß wird wie nach den Experimenten, so wird man als günstigsten Ansatz $E_H = E_D$ einführen, das ist nach S. 293 gleichbedeutend mit der Annahme, daß die Schwingungsfrequenzen im transition-state gleich $^3/_2$ der im Normalzustand sind, weil nur so der Einfluß der Nullpunktsenergie herausfällt. Da ferner (nach den Lösungswärmen) der Unterschied in der Nullpunktsenergie für *H* und *D* etwa 400 bis 500 cal beträgt, also rund 150 cal je Freiheitsgrad, so sind damit alle Angaben festgelegt. Wir haben mit folgenden runden Zahlen gerechnet (gestrichene Größen beziehen sich auf den Übergangszustand) $\Theta_H (= h\nu/k) = 500$, $\Theta'_H = 750$, $\Theta_D = 350$, $\Theta'_D = 525$; dreifache Schwingung im Normalzustand, zweifache im transition-state, Zustandssummen für den harmonischen Oszillator (was aus den angeführten Gründen eine schlechte Näherung ist), also insbesondere unter Vernachlässigung der Veränderungen des Zustandes des Palladiumgitters bei *H*(*D*) im Normalzustand gegenüber *H*(*D*) im Übergangszustand.

Wir finden:

$$D_H \approx 1{\cdot}17 \cdot 10^{-3} \text{ exp. } (-E/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}$$
$$D_D \approx 0{\cdot}84 \cdot 10^{-3} \text{ exp. } (-E/RT) \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}.$$

Das konstante Glied wird praktisch temperaturunabhängig in dem fraglichen Gebiet (200° bis 300° C), das Verhältnis $D_H/D_D \approx 1{\cdot}39$, also nur wenig von $\sqrt{2}$ verschieden, wie es die elementaren Ansätze liefern. Die Abweichungen des Absolutwertes gegenüber den Experimenten sind nicht von Bedeutung, in Anbetracht der notwendigen Vereinfachungen.

[3]) Nimmt man beispielsweise als Gleichgewichtslagen für *H* im *Pd*-Gitter einen Teil der Plätze an, die das flächenzentrierte Gitter zum Steinsalzgitter ergänzen, so kämen als Plätze im Zwischengitterraum die Mittelpunkte von aus 4 *Pd*-Atomen gebildeten Tetraedern in Frage.

scheinlich nicht oder nur untergeordnet der Aktivierungsenergie zugute; denn ein Unterschied von 500 cal würde bereits einen größeren Unterschied in den Diffusionskoeffizienten von H und D ergeben, als ihn die Experimente zeigen, selbst ohne Berücksichtigung eines Einflusses des Masseunterschiedes. Die abweichenden Ergebnisse von Farkas[1]) halten wir für nicht unbedingt schlüssig, da sie zwar in sehr eleganter Weise den Einfluß der Grenzflächenreaktion eliminierten, nicht aber diese von vornherein ausschlossen. In Anbetracht der möglichen Versuchsfehler halten wir es für durchaus möglich, daß die abweichenden Beobachtungen durch die Grenzflächenreaktion bedingt sind.

[1]) A. Farkas und L. Farkas, Proc. Roy. Soc. London (A) **144** (1934) 467; Trans. Faraday Soc. **32** (1936) 1667.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.

Chemische Prozesse beim Einfang von Neutronen durch Brom.

Das Verhalten von Äthylbromid beim Radioaktivieren in der Gasphase und die Reaktion der gebildeten aktiven Bromteilchen mit Acetylen.

Von

Hans Sueß.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 39.)

In der vorliegenden Arbeit werden Versuche beschrieben, bei denen erstmalig in der Gasphase eine Bromverbindung mit Neutronen aktiviert wurde. Die Versuche ergaben, daß hierbei die aktivierten Bromatome im Gegensatze zu den entsprechenden Versuchen in flüssiger Phase quantitativ von der aktivierten Verbindung getrennt werden können. Ferner zeigte sich, daß Acetylen mit den beim Aktivieren entstandenen Teilchen reagiert. Die Kinetik dieser Reaktion wurde untersucht.

Einleitung.

Die Kerne der meisten Atomarten haben, wie FERMI als erster festgestellt hat, die Fähigkeit, thermische Neutronen einzufangen[1]). Es entsteht hierbei das um eine Einheit schwerere Isotop, das häufig radioaktiv ist und dann in der Regel unter Aussenden eines Elektrons mit bestimmter Halbwertszeit in das Element mit der nächst höheren Ordnungszahl übergeht. Beim Einfang des Neutrons wird vom Kern Energie in einem oder mehreren γ-Quanten abgegeben[2]). Durch den COMPTON-Rückstoß der γ-Quanten wird in der Regel das nunmehr radioaktive Teilchen als Atom oder Ion aus seinem Molekülverband losgerissen. Die freien Teilchen reagieren dann je nach den Versuchsbedingungen weiter, so daß nach dem Aktivieren die aktivierten Atome oft chemisch anders gebunden sind als die unaktiviert gebliebenen. Dies gibt die Möglichkeit, die aktivierten Teilchen von den anderen zu trennen. So haben z. B. SZILLARD und CHALMERS[3]) gefunden, daß nach dem Aktivieren von Alkyljodid, daß eine Spur von

[1]) Näheres: E. FERMI, E. AMALDI, O. D'AGOSTIO, F. RASETTI und E. SEGRÈ, J. chem. Soc. London **1934**, 483. [2]) Z. B.: R. FLEISCHMANN, Z. Physik **103** (1936) 113. R. FLEISCHMANN und W. BOTHE, Erg. exakt. Naturw. **16** (1937) 1. [3]) L. SZILLARD und T. A. CHALMERS, Nature **134** (1934) 462. Vgl. auch O. ERBACHER und K. PHILIPP, Z. physik. Chem. (A) **176** (1936) 169.

freiem Jod enthält, ein beträchtlicher Teil des insgesamt aktivierten Jods als freies Jod vorliegt. GLÜCKAUF und FAY[1]) stellten fest, daß beim Aktivieren von flüssigen Alkyl- oder Phenylhalogeniden etwa 40% des aktiven Halogens in „auswaschbarer" heteropolar gebundener Form vorliegt, während der Rest organisch gebunden bleibt. Wie GLÜCKAUF und FAY weiter feststellten, wird jedoch auch bei dem organisch gebundenen Anteil die ursprüngliche Kohlenstoffhalogenbindung zumindest in vielen Fällen zerrissen, da das aktive Halogen zum Teil als Di- oder auch Trihalogenalkyl vorlag. Die Verfasser nehmen an, daß die Halogenatome beim Aktivieren primär aus dem Molekülverband losgerissen und dann vermöge ihrer hohen Energie zum Teil in andere Moleküle eindringen und dort ein H-Atom verdrängen. Der andere Teil des aktivierten Halogens reagiert mit Spuren von Verunreinigungen, wie Alkali oder Wasser, zu wasserlöslichen Salzen oder Säuren. Manche losgerissene Atome werden schließlich auch mit den während der Neutronenbestrahlung stets reichlich vorhandenen Alkylradikalen rekombinieren.

Ein anderer Weg zur Anreicherung der aktiven Isotope wird von PANETH und FAY[2]) angegeben. Bei der Aktivierung von gasförmigem Arsenwasserstoff wird durch ein elektrisches Feld ein beträchtlicher Anteil des aktiven Arsens etwa zu gleichen Teilen an den beiden Elektroden niedergeschlagen. Bei der Aktivierung von flüssigen Alkylhalogeniden lassen sich nach PANETH und FAY die aktiven Halogenatome durch elektrischen Strom an der Anode anreichern. Es ist jedoch zu beachten, daß im ersten Falle die geladenen Teilchen primär während des Einfangprozesses gebildet werden, während im zweiten Falle geladene Teilchen offenbar durch elektrolytische Dissoziation der heteropolar gebundenen Halogenatome entstehen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einerseits zu untersuchen, ob die genauere Kenntnis dieser beim Neutroneneinfang auftretenden chemischen Prozesse weitere Möglichkeiten zur Erforschung kernphysikalischer Fragen ergibt, andererseits die Frage zu prüfen, ob durch die nähere Untersuchung dieser Prozesse eine neue Methode zum Studium von Fragen aus dem Gebiete der chemischen Reaktionskinetik gewonnen werden kann.

---

[1]) E. GLÜCKAUF und J. W. J. FAY, J. chem. Soc. London **1936**, 390.

[2]) F. A. PANETH und J. W. J. FAY, Nature **135** (1935) 820; J. chem. Soc. London **1936**, 384.

Problemstellung.

Für die beabsichtigten Versuche erschien vorerst als das geeignetste Element das Brom. Chlor ist wegen seines kleinen Wirkungsquerschnittes für den Einfang von Neutronen, wenn nur eine schwache Neutronenquelle zur Verfügung steht, wenig geeignet. Jod hingegen hat zwar einen bedeutend größeren Einfangquerschnitt als Brom, auch liegen bei Jod als Reinelement kernphysikalisch wesentlich einfachere Bedingungen vor, seine Eigenschaften sind jedoch in reaktionskinetischer Hinsicht weniger günstig.

Das natürliche Brom besteht zu gleichen Teilen aus zwei Isotopen: ^{79}Br und ^{81}Br. Das aus dem ^{81}Br durch Einfang thermischer Neutronen sich bildende ^{82}Br ist mit einer Halbwertszeit von 36 Stunden β-radioaktiv:

$$^{81}_{35}Br + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{82}_{35}Br + \gamma, \quad ^{82}_{35}Br \rightarrow ^{82}_{36}Kr + e^- \quad \text{(Halbwertszeit: 36 Stunden).}$$

Das aus dem ^{79}Br durch Neutroneneinfang gebildete ^{80}Br zeigt Kernisomerie[1]). Nach SEGRÈ, HALFORD und SEABORG[2]) ist ein Teil des ^{80}Br nach dem Aktivieren angeregt und geht unter Emission einer weichen γ-Strahlung mit einer Halbwertszeit von 4·5 Stunden in den Grundzustand über, dessen β-Aktivität eine Halbwertszeit von 18 Minuten besitzt:

$$^{79}_{35}Br + ^{1}_{0}n \begin{cases} \nearrow ^{80}_{35}Br^{*} + \gamma, \\ \searrow ^{80}_{35}Br \quad + \gamma, \end{cases}$$

$$^{80}_{35}Br^{*} \rightarrow ^{80}_{35}Br + \gamma \quad \text{(Halbwertszeit: 4·5 Stunden),}$$

$$^{80}_{35}Br \quad \rightarrow ^{80}_{36}Kr + e^- \quad \text{(Halbwertszeit: 18 Minuten).}$$

Beim Aktivieren mit thermischen Neutronen soll etwa $^1/_3$ des gebildeten ^{80}Br sich in der angeregten, langlebigen Form befinden[1]).

Die γ-Energie, die beim Einfang eines thermischen Neutrons von einem Br-Kern abgegeben wird, beträgt etwa $8 \cdot 10^6$ eV. Der COMPTON-Impuls eines γ-Quantes beträgt:

$$mv = \frac{h}{\lambda}.$$

Die Energie E_{Br}, die dieser Impuls auf einen Br-Kern überträgt, ist auf ein Mol umgerechnet:

$$E_{Br} = \frac{M_{Br} v^2}{2} = \frac{h^2 L^2}{2 \lambda^2 M_{Br}} \text{ erg/Mol,}$$

[1]) Näheres sowie Literatur siehe z. B.: K. DIEBNER und E. GRASSMANN, Künstliche Radioaktivität. Leipzig 1939. [2]) E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, Physic. Rev. **55** (1939) 321.

hierbei ist:

$$h = 6{\cdot}55 \cdot 10^{-27}\ \mathrm{erg \cdot sec}$$
$$\lambda \cdot \mathrm{eV} = 1{\cdot}234 \cdot 10^{-4}$$
$$L = 6{\cdot}1 \cdot 10^{23}$$
$$M_{Br} = 80\ \mathrm{g}.$$

Man erhält hieraus für den Fall, daß der *Br*-Kern nur ein γ-Quant von $8 \cdot 10^6$ eV aussendet, eine Rückstoßenergie von rund 9000 kcal/Mol. Die Energie, mit der die $C - Br$-Bindung organischer Bromverbindungen beansprucht wird, unterscheidet sich in erster Näherung nur um einen Faktor M_{Br}/M (M = Molekulargewicht des Moleküls). Sie wird daher in diesem Falle bei weitem ausreichen, um das *Br*-Atom aus dem Molekülverband herauszureißen. Nach FLEISCHMANN[1]) wird jedoch die Energie häufig in zwei oder auch mehreren γ-Quanten emittiert. Im Falle des Broms beträgt die mittlere Energie der γ-Quanten etwa $5 \cdot 10^6$ eV. Die Rückstoßenergie, die ein solches Quant überträgt, beträgt 3500 kcal/Mol. Auch diese Energie reicht bei weitem aus, um eine Molekülbindung zu zerstören, es könnten sich aber, da ja keine Emissionsrichtung bevorzugt ist und die Emission der γ-Quanten wohl in einem Zeitabstand erfolgt, der klein ist gegenüber der Dauer einer Molekülschwingung, bisweilen die COMPTON-Impulse statistisch aufheben, so daß es denkbar wäre, daß ein merklicher Teil der aktiven *Br*-Atome im Molekülverband bleibt. Die durch Aktivieren flüssiger Bromverbindungen erhaltenen Ergebnisse lassen diese Möglichkeit offen, da ja dort über die Hälfte des aktiven Broms organisch gebunden bleibt. Ein Teil dieses organisch gebundenen aktiven Broms ist mit Sicherheit durch „Hineinschießen" der nach dem Neutroneneinfang energiereichen *Br*-Teilchen in andere Moleküle oder durch Rekombinieren mit organischen Radikalen entstanden. Ob bei einem Rest die aktiven *Br*-Atome im ursprünglichen Molekülverband verblieben sind, sollte nun durch Untersuchung der Verhältnisse beim Aktivieren in der Gasphase geprüft werden.

Eine zweite wichtige Frage, die in der vorliegenden Arbeit berührt, die eingehender jedoch erst in der folgenden diskutiert werden soll, ist die nach dem Auftreten geladener Teilchen. In der Gasphase können die aktivierten Teilchen durch drei verschiedene Prozesse als Ionen auftreten:

---

[1]) R. FLEISCHMANN, loc. cit.

1. Durch „innere Umwandlung"; d. h. es wird an Stelle eines γ-Quants aus dem Kern ein Elektron aus einer inneren Schale der Hülle emittiert.

2. Es werden beim Zerreißen der Bindung nicht ungeladene Atome bzw. Radikale, sondern entgegengesetzt geladene Ionen gebildet.

3. Die raschfliegenden, energiereichen Rückstoßteilchen werden bei Zusammenstößen mit anderen Gasmolekülen ionisiert.

Fall 1 tritt nach SEGRÈ, HALFORD und SEABORG stets beim Übergang von $^{80}Br^*$ (Halbwertszeit: 4·5 Stunden) in ^{80}Br (Halbwertszeit: 18 Minuten) auf[1]). Für den Neutroneneinfangprozeß hat man bei Brom nach den Untersuchungen von FLEISCHMANN zu erwarten, daß die dabei auftretende harte γ-Strahlung nur in einem verschwindenden Bruchteil der Fälle Elektronenemission durch innere Umwandlung hervorruft. Über Fall 2 und 3 ist nichts Näheres bekannt; bei einzelnen Versuchen, die in der folgenden Arbeit besprochen werden (Aktivieren von HBr, Zusatz von H_2), sind derartige Prozesse aus energetischen Gründen ausgeschlossen.

Um die chemischen Eigenschaften der beim Aktivieren entstandenen Atome oder Ionen kennenzulernen, vor allem aber, um die in der folgenden Arbeit beschriebenen Untersuchungen ausführen zu können, wurde nach einem Gas gesucht, das, gegenüber HBr und Br_2 indifferent, mit Br-Atomen zu einer organischen, wasserunlöslichen Verbindung reagiert. Als geeigneter Stoff erwies sich Acetylen, das uns von Herrn Prof. SCHUMACHER für diese Versuche empfohlen wurde. Die Untersuchung der Reaktion der aktivierten Br-Teilchen mit dem Acetylen sollte gleichzeitig ein Beispiel für eine neue Methode zum Studium von Atomreaktionen sein.

Experimentelles.

Als Neutronenquelle standen 40 mg Radium zur Verfügung, die mit Berylliumpulver vermischt in eine Messingkapsel von etwa 1 cm Höhe und Breite eingelötet waren. Die Neutronenquelle N konnte durch ein Rohr R, dessen unterer Teil etwa 2·5 cm weit war, in die Mitte des Reaktionsgefäßes, eines 5-l-Rundkolbens, gebracht werden (Abb. 1). Zur Verlangsamung von Neutronen auf thermische Geschwindigkeit war das Rohr R mit Paraffinöl gefüllt

[1]) E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, loc. cit. Vgl. auch z. B.: G. E. VALLEY und R. L. MCCREARY, Physic. Rev. **55** (1939) 666.

und der Reaktionskolben, der sich im Innern eines Eimers befand, allseitig mit Wasser umgeben. Von dem zu aktivierenden Äthylbromid wurden 2 cm³ in die Falle F_1 pipettiert, dann durch mehrmaliges Ausfrieren und Abpumpen entlüftet und in den Kolben verdampft. Der Partialdruck des Äthylbromids betrug dann 82 mm. Vorher konnte Bromwasserstoff und Acetylen eingelassen werden. Nach dem Aktivieren wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes in F_1 über 2 cm³ Wasser geleitet und in F_2 langsam ausgefroren. Hierbei löste sich ein Teil des Bromwasserstoffes im Wasser, während ein Teil des Wassers nach F_2 überdestillierte. Es ging so beim Erwärmen

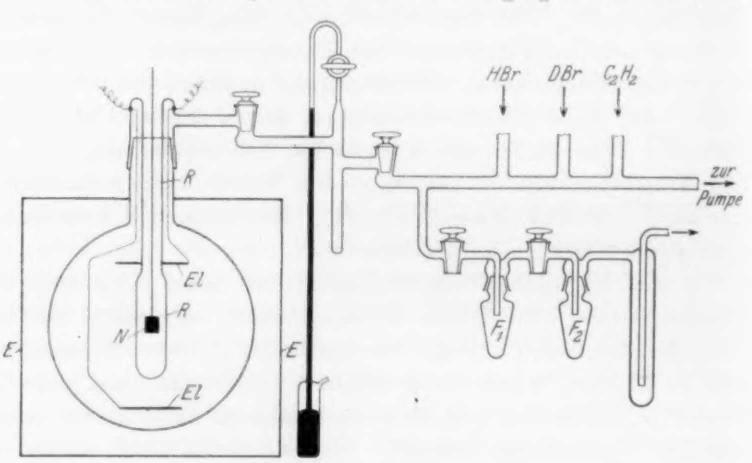


Abb. 1.

kein Bromwasserstoff verloren. Der Inhalt der beiden Fallen wurde dann vereinigt, so daß sich in einem Ausfriergefäß je 2 cm³ Wasser und Äthylbromid in zwei getrennten Phasen befanden. Die wässerige Phase enthält nach kräftigem Schütteln den Bromwasserstoff, die Äthylbromidphase alles organisch gebundene aktive Brom. Die Aktivität der beiden Flüssigkeitsphasen wurde mit einem Geiger-Müller-Zählrohr gemessen. Das Zählrohr war eigens zur Messung der Aktivität kleiner Flüssigkeitsmengen gebaut. Es befand sich im Innern eines doppelwandigen Quarzmantels, der mit der Lösung durch zwei Kapillaren pipettenartig gefüllt werden konnte. Zum Füllen wurden etwa 1·5 cm³ Flüssigkeit benötigt. Eine genauere Beschreibung des Zählrohres ist an anderer Stelle erschienen[1]). Die Ver-

[1]) H. Sueß, Naturwiss. 27 (1939) 703.

stärkeranordnung sowie das Zählwerk hat mir Herr Prof. FR. KNAUER freundlichst zur Verfügung gestellt, dem ich an dieser Stelle hierfür herzlich danke.

Substanzen: Äthylbromid (Schering-Kahlbaum puriss.) wurde über $CaCl_2$ getrocknet und destilliert. HBr wurde durch Bromieren von Tetralin hergestellt und solange im Hochvakuum destilliert, bis die letzten Spuren freien Broms abgetrennt waren. Ein kleiner Teil des HBr wurde aus Aluminiumbromid und Wasser gewonnen. Das DBr wurde aus Aluminiumbromid und schwerem Wasser (99·6%) hergestellt und in gleicher Weise gereinigt. Das Acetylen wurde einer Bombe entnommen, durch eine große Zahl von Waschflaschen, die mit Chromschwefelsäure, $FeCl_3$-Lösung und $HgCl_2$-Lösung gefüllt waren, geleitet und an Aktivkohle adsorbiert. $^2/_3$ des adsorbierten Acetylens wurde bei $-80°$ C langsam desorbiert, die Kohle ausgeheizt und der Vorgang wiederholt.

Das Verhalten von gasförmigem Äthylbromid beim Aktivieren.

Wird reiner Äthylbromiddampf aktiviert, dann erhält man sowohl für die Summe als auch für das Verhältnis der Aktivitäten der beiden Phasen keine reproduzierbaren Werte. Die aktiven Br-Teilchen, deren Anzahl insgesamt einige 1000 beträgt, reagieren offenbar mit den stets in weitaus größerer Menge vorhandenen Verunreinigungen, wie Hg oder den durch die γ-Strahlung der Neutronenquelle entstandenen Radikalen ab, oder sie werden an der Wand adsorbiert. Es wurde daher, um definierte Bedingungen zu erhalten, HBr in wechselnder Menge zugegeben, in der Annahme, daß die aktiven Br-Teilchen mit dem HBr austauschen, bevor sie mit Verunreinigungen zusammenstoßen. Wie die Versuche ergaben, ist das bei etwa 3 mm HBr oder mehr der Fall. Bei der Mehrzahl der Versuche wurden 10 mm HBr zugegeben und 45 Minuten lang aktiviert. Es war dann nur die 18-Minuten-Periode des ^{80}Br voll angeklungen, die anderen Perioden konnten sich bei diesen Versuchen nicht bemerkbar machen. Bei zahlreichen Versuchen wurde aber auch über Nacht 12 Stunden und länger aktiviert. Bei diesen Versuchen mußte auch die 4·5-Stunden-Periode des $^{80}Br^*$ in Betracht gezogen werden.

Wie die Versuche ergaben, enthält das Äthylbromid bei Anwesenheit von Bromwasserstoff nach dem Aktivieren kein aktives Brom in merklichen Mengen. Die gesamte Aktivität wurde in der wässerigen Phase nachgewiesen. Bei allen Versuchen wurden stets die beiden Phasen abwechselnd, und zwar die wässerige Phase dreimal, das Äthylbromid zweimal in den Zählrohrmantel gefüllt und jedesmal 2 Minuten lang gezählt. Bei einer Aktivierungsdauer von

45 Minuten und einem Alter des aktiven Broms von 12 Minuten entsprach die Gesamtaktivität etwa 60 Zählrohrstößen pro Minute. Der Leerlauf des Zählrohres durch Höhenstrahlung betrug 6 bis 6·5 Stöße pro Minute.

Beispiel eines Versuches.

Aktivierungsdauer: 45 Minuten
C_2H_5Br: 2 cm³ = 82 mm
HBr: 10 mm
C_2H_2: —

A	Phase	N
12	Wasser	126
15	Äthylbromid	11
18	Wasser	105
21	Äthylbromid	15
24	Wasser	83
	Leerlauf des Zählrohres	12·6.

A = Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung bis zum Beginn des Zählens in Minuten. N = Zahl der in den 2 Minuten gezählten Stöße.

Insgesamt wurden sieben Versuche ausgeführt. Bei keinem Versuch wurde eine unwahrscheinlich über die statistische Schwankung des Leerlaufes hinausgehende Aktivität des Äthylbromids nachgewiesen. Eine Aktivität von einigen Prozent der Gesamtaktivität hätte mit Sicherheit erkannt werden müssen. Bei geringeren HBr-Zugaben (zwei Versuche mit 1 bzw. 0·5 mm) ist das Ergebnis dasselbe, nur ist dann die Aktivität der wässerigen Phase geringer; offenbar wird dann ein Teil des aktiven Br als $HgBr$ oder in anderer Form an der Wand adsorbiert. Bei zwei der Versuche wurde an die Silberelektroden *El* (Abb. 1) eine Spannung von 1000 V angelegt, um zu sehen, ob bei einem allfälligen Entstehen von geladenen Teilchen eine Verminderung der meßbaren Aktivität eintritt. Die Versuche hatten das gleiche Ergebnis wie die ohne Feld. Ein Herausziehen von aktiven Ionen, wie das beim Aktivieren von Arsenwasserstoff der Fall ist, findet hier nicht statt.

Versuche bei Gegenwart von Acetylen.

Vorversuche hatten ergeben, daß das Acetylen, wie erwartet, auch bei den längsten Versuchsdauern nicht mit dem Bromwasserstoff reagiert, da der Gesamtdruck während des Versuches nicht abnimmt. Es zeigte sich jedoch, daß ein Teil des radioaktiven Broms, der abhängig ist vom Partialdruck des beigegebenen Acetylens,

organisch gebunden in der Äthylbromidphase nachgewiesen werden kann. Das Acetylen fängt also die beim Aktivieren entstandenen *Br*-Teilchen ab, bevor sie mit dem anwesenden *HBr* austauschen können, und reagiert mit ihnen zu einer organischen Bromverbindung.

In Abb. 2 ist die in der Äthylbromidphase gemessene Aktivität in Prozenten der Gesamtaktivität gegen den Partialdruck des Acetylens aufgetragen. Der Partialdruck des *HBr* betrug in der Regel 10 mm; die Versuche mit hiervon abweichendem *HBr*-Partialdruck

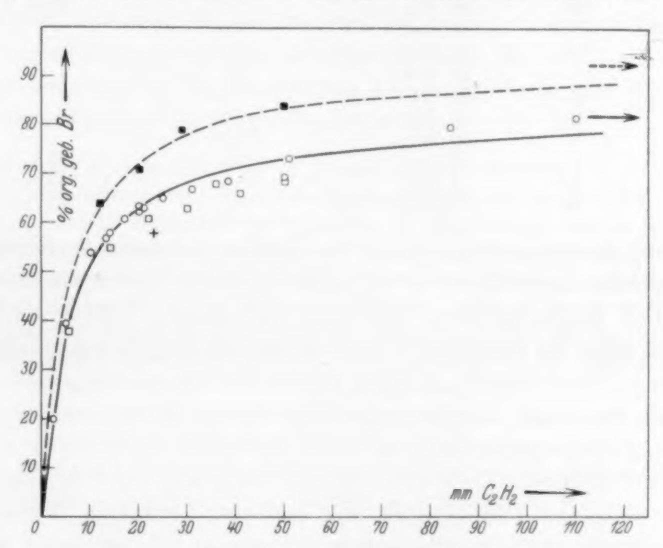


Abb. 2. Abhängigkeit der Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität vom Acetylenpartialdruck.

○ Versuche mit kurzer Aktivierungsdauer. □ Versuche mit langer Aktivierungsdauer. ■ Versuche mit *DBr*. + Versuch mit H_2-Zusatz.

sind in Tabelle 1 nochmals gesondert angegeben. Die Menge des vom Acetylen abgefangenen aktivierten Broms ist danach unabhängig vom Partialdruck des *HBr*.

Sämtliche angeführte Versuche wurden bei einer Temperatur zwischen 18° und 20° C ausgeführt. Orientierende Versuche hatten ergeben, daß die Temperaturabhängigkeit der Ergebnisse gering ist. Bei zunehmender Temperatur nimmt die Menge des vom Acetylen abgefangenen aktiven Broms ab.

Zwei Versuche, bei denen an die Elektroden 1000 Volt angelegt wurden, hatten kein abweichendes Ergebnis. Auch das Ergebnis

zweier Versuche mit Fremdgaszusatz, und zwar mit je 600 mm CO_2 und H_2, ordnet sich zwanglos ein, ohne daß ein Einfluß des Fremdgases erkannt werden konnte (Tabelle 1).

Tabelle 1.

$[HBr]$ mm	$[C_2H_2]$ mm	Dauer der Aktivierung	% der Aktivität organisch gebunden	
5	51	45 Min.	73	
10	50	50 Min.	69·5	1000 Volt
19	50	14 Std.	68	
2	13	45 Min.	57	
10	14	45 Min.	58	
10	20	45 Min.	62·5	
20	21	45 Min.	63	
30	20	50 Min.	63·5	
10	31	12 Std.	67	1000 Volt
10	23	4 Std.	58	600 mm H_2
10	30	17 Std.	64	600 mm CO_2

Auch die Aktivierungsdauer hat keinen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis; eine kleine Abhängigkeit scheint jedoch vorhanden zu sein. Die Ergebnisse der Versuche mit langer Aktivierungsdauer stimmen zwar im einzelnen innerhalb der Fehlergrenzen gerade noch mit den anderen überein, in ihrer Gesamtheit deuten sie jedoch darauf hin, daß bei langer Aktivierungsdauer relativ etwas weniger aktives Brom organisch gebunden wird, als bei kurzer (Abb. 2)[1].

Bei drei Versuchen wurde DBr (10 mm) anstatt HBr zugegeben. Die Versuche mit DBr ergaben eine bedeutend stärkere Wirksamkeit des Acetylens (Abb. 2).

Beispiel eines Versuches.

Aktivierungsdauer: 50 Minuten
C_2H_5Br: 2 cm^3 = 82 mm
HBr: 10 mm
C_2H_2: 20 mm

A	Phase	N
12	Wasser	55
15	Äthylbromid	79
18	Wasser	52
21	Äthylbromid	76
24	Wasser	42
	Leerlauf des Zählrohres	13

A = Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung bis zum Beginn des Zählens.
N = Zahl der in den 2 Minuten gezählten Stöße.

[1]) Siehe Fußnote 2, S. 308.

Versuche mit aus technischem Calciumkarbid hergestelltem Acetylen, das geringe Mengen von Phosphorwasserstoff enthielt, ergaben stark abweichende, zu niedere Werte für das organisch gebundene ^{80}Br. Offenbar reagiert Phosphorwasserstoff im Laufe von Folgereaktionen mit dem aktiven ^{80}Br zu Bromwasserstoff. Spuren von Luft, die absichtlich bei einem Versuch zugegeben worden waren, änderten das Ergebnis nicht.

Diskussion.

Durch Aktivieren von gasförmigen Äthylbromid bei Gegenwart von Bromwasserstoff läßt sich zeigen, daß über 97% der aktivierten Br-Teilchen aus dem Molekülverband losgerissen werden. Der hohe Anteil organisch gebundenen aktiven Broms, der beim Aktivieren flüssiger Bromverbindungen erhalten wurde, muß also auf chemische Sekundärreaktionen zurückgeführt werden.

Würde die Energie von $8 \cdot 10^6$ eV in zwei gleichen Quanten von je $4 \cdot 10^6$ eV beim Neutroneneinfang vom Bromkern abgegeben werden, dann erhält man aus Gleichung (1) für die durch den COMPTON-Rückstoß übertragene Energie pro Quant etwa 2200 kcal/Mol. Die aus den Impulsen beider Quanten resultierende Energieübertragung unterscheidet sich von diesem Wert um den Faktor $4 \cos^2 \alpha/2$, wobei α der Winkel ist, den die beiden Impulse einschließen. Wie die Rechnung zeigt, ist die Bindungsbeanspruchung durch den Rückstoß der beiden Quanten nur dann kleiner als die Bindungsenergie der $C-Br$-Bindung von 85·7 kcal, wenn α ungefähr zwischen 170° und 180° liegt. Das wird aber nur in 0·2 % aller Fälle der Fall sein. Bei drei oder mehreren gleich großen Quanten würde dieser Fall allerdings wesentlich häufiger eintreten, in Wirklichkeit ist die Energie der Quanten keineswegs stets gleich groß, so daß das Ergebnis durchaus verständlich und mit den von FLEISCHMANN[1]) gemachten Angaben in jeder Beziehung vereinbar ist.

Die Versuche, bei denen ein elektrisches Feld angelegt wurde, zeigen dieselben Ergebnisse, wie die ohne Feld. Das deutet darauf hin, daß, falls überhaupt geladene Teilchen gebildet werden, diese ihre Ladung an andere Moleküle abgeben, bevor sie chemisch reagieren oder an eine Elektrode gelangen können. Man kann wohl damit rechnen, daß Br-Ionen an den Silberelektroden mit Sicherheit adsorbiert werden würden. Bei den Versuchen, bei denen lange aktiviert wurde, wird ein merklicher Anteil an $^{80}Br^*$ (Halbwertszeit: 4·5 Stunden) gebildet. Dieser Anteil an aktiviertem Brom gibt beim Übergang in das 18-Minuten-Brom sicher Br-Ionen. Sein Beitrag an der Gesamtaktivität beträgt bei längerer Aktivierungsdauer etwa 20%, da um diesen Betrag bei langem Aktivieren die Gesamtaktivität noch ansteigt. Ergebnisse der Versuche mit langer und kurzer Aktivierungs-

[1]) R. FLEISCHMANN, loc. cit.

dauer stimmen jedoch im wesentlichen stets überein[1]). Die Annahme, daß entstehende Ionen ihre Ladung im allgemeinen bei Zusammenstößen abgeben, ehe sie chemisch reagieren, gewinnt damit weiter an Wahrscheinlichkeit. In der folgenden Arbeit werden damit zusammenhängende Fragen eingehender besprochen.

Wir nehmen also vorerst an, daß, falls geladene Teilchen beim Aktivieren entstehen, diese ihre Ladung abgeben, bevor sie chemisch reagieren. Wir haben es dann nur mit aktiven Bromatomen (im folgenden mit Br^* bezeichnet) zu tun, die unter den vorliegenden Bedingungen auf zwei Arten abreagieren können:

1. Durch Austausch mit HBr

$$HBr + Br^* \xrightarrow{k_1} HBr^* + Br, \tag{1}$$

2. durch Anlagerung an Acetylen

$$C_2H_2 + Br^* \underset{k_3}{\overset{k_2}{\rightleftarrows}} C_2H_2Br^*. \tag{2}$$

Ein Austausch mit C_2H_5Br kommt nach dem Ergebnis der Versuche ohne Acetylenzusatz nicht vor. Über die Reaktion (1) ist nichts bekannt. Eine Rückreaktion kann hier keine Rolle spielen, da HBr gegenüber den Br-Atomen in beliebig großem Überschuß vorhanden ist. Die Anlagerungsreaktion (2) verläuft nach MÜLLER und SCHUMACHER[2]) im Zweierstoß und ohne Aktivierungswärme. Die Rückreaktion besitzt nach den Autoren eine Aktivierungswärme von etwa 11 kcal. Da, wie das Experiment zeigt, das Verhältnis des durch Stabilisierung des Radikals $C_2H_2Br^*$ gebildeten organisch gebundenen aktiven Broms (im folgenden mit S^* bezeichnet) zu HBr^* unabhängig vom Partialdruck des HBr ist, muß angenommen werden, daß das Radikal $C_2H_2Br^*$ durch eine Reaktion mit HBr stabilisiert wird:

$$C_2H_2Br^* + HBr \xrightarrow{k_4} C_2H_2Br^*Br + H, \quad \text{oder} \quad C_2H_3Br^* + Br. \tag{3}$$

Während des Aktivierens ist die Konzentration $[C_2H_2Br^*]$ des Radikals stationär:

$$k_2[Br^*][C_2H_2] = k_3[C_2H_2Br^*] + k_4[C_2H_2Br^*][HBr].$$

---

[1]) Die systematischen kleinen Abweichungen bei den Versuchen mit langer Aktivierungsdauer kommen daher, daß in der kondensierten Phase vor Beginn und während der Aktivitätsmessung 4·5-Stunden-Br in 18-Minuten-Br übergeht. Ein Teil des organisch gebundenen 4·5-Stunden-Br geht hierbei in die wässerige Phase.

[2]) K. L. MÜLLER und H.-J. SCHUMACHER, Z. physik. Chem. (B) **39**, 352.

Die Bildungsgeschwindigkeit des stabil organisch gebundenen Br^* (S^*) ist:

$$dS^*/dt = k_4[C_2H_2Br^*][HBr],$$

die des aktiven HBr^*

$$dHBr^*/dt = k_1[Br^*][HBr].$$

Für das gemessene Verhältnis der Menge des organisch gebundenen zu der des als HBr^* vorliegenden aktiven Broms ergibt sich daraus:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{k_2 k_4 [C_2H_2]}{k_1 (k_3 + k_4 [HBr])}. \tag{4}$$

Der Wert wird unabhängig von $[HBr]$, wenn k_3 groß ist gegen $k_4[HBr]$. Wie die Versuche ergaben, ist das zumindest im Bereich der Messungen zwischen 3 und 30 mm $[HBr]$ der Fall. Ferner ergaben sie, daß S^*/HBr^* bei $[C_2H_2] = 30$ mm $= 1$ wird. Für $[HBr] = 3$ bis 30 mm und $[C_2H_2] = 30$ mm gilt daher:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{k_4[HBr] \cdot k_2[C_2H_2]}{k_3 \cdot k_1[HBr]} = 1.$$

Da $k_4[HBr]$ klein ist gegen k_3, muß $k_1[HBr]$ klein sein gegen $k_2[C_2H_2]$; d. h. die Austauschreaktion (1) verläuft zumindest um einen Faktor 100 langsamer als die Anlagerungsreaktion (2).

Daß S^*/HBr^* mit zunehmendem Acetylenpartialdruck nicht gegen unendlich geht, wird verständlich, wenn man annimmt, daß das Radikal C_2H_2Br mit HBr nicht nur nach Gleichung (3) reagieren, sondern auch das Br austauschen kann:

$$C_2H_2Br^* + HBr \longrightarrow C_2H_2Br + HBr^*. \tag{6}$$

Berücksichtigt man diese Reaktion, so erhält man statt Gleichung (5) eine Gleichung von der Form:

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{a[C_2H_2]}{b + c[C_2H_2]}. \tag{7}$$

In Abb. 2 entsprechen die durch die Meßpunkte gelegten Kurven einer Abhängigkeit nach Gleichung (7). Daß der Prozeß nach Gleichung (6) bei den Messungen mit DBr anstatt HBr eine geringere Rolle spielt, ist als eine Folge der Unterschiede der Nullpunktsschwingungsenergie der H- bzw. D-Verbindung zu erwarten.

Besonderes Interesse beansprucht der Befund, daß auch die Anwesenheit eines großen Überschusses an Wasserstoff keine wesentliche Änderung des Ergebnisses bewirkt. Die Reaktion

$$Br + H_2 \longrightarrow HBr + H \tag{8}$$

besitzt nach BODENSTEIN und LÜTKEMEYER[1]) eine Aktivierungswärme von 17·64 kcal. Der sterische Faktor dieser Reaktion wird zu $^1/_4$ bis $^1/_5$ angenommen[2]). Das beim Aktivieren aus dem Molekül losgeschlagene Br^* besitzt eine Translationsenergie von einigen 1000 kcal/Mol, die es allmählich bei Zusammenstößen abgibt; und zwar kann bei einem zentralen Stoß mit dem ungefähr gleich schweren HBr die gesamte Energie, bei Zusammenstößen mit einem ungleich schweren Molekül jedoch maximal nur der Bruchteil

$$\frac{4\,M_{Br}\,M_1}{(M_{Br}+M_1)^2}$$

übertragen werden. Bei Zusammenstößen mit dem leichten H_2 kann also maximal nur rund $^1/_{10}$ der Translationsenergie des Bromatoms übertragen werden. Die im Mittel abgegebene Energie beträgt jeweils etwa die Hälfte des Maximalwertes. Damit ein Zusammenstoß von Br mit H_2 zu einer Reaktion nach Gleichung (8) führen kann, muß das Br-Atom das M_{Br}/M_{H_2}-fache der Aktivierungsenergie, d. h. 700 kcal/Mol an Translationsenergie besitzen. Da die anwesende Wasserstoffmenge etwa das fünffache der der schweren Gase betrug und die Zusammenstöße mit H_2 für die Energieabgabe nur wenig ins Gewicht fallen, besaßen unter den Versuchsbedingungen die aktivierten Br-Atome sicher bei mehr als fünf, vermutlich bei zehn bis zwanzig Zusammenstößen mit Wasserstoff eine größere Energie, als die zur Reaktion nötige. Es wäre demnach zu erwarten gewesen, daß das aktive Brom in der Hauptsache nach Gleichung (8) zu HBr^* reagiert, und nur wenig organisch gebundenes Br^* gefunden wurde. Da das nicht der Fall ist, ist wohl anzunehmen, daß die Reaktion (8) entweder einen kleineren sterischen Faktor besitzt als den oben angegebenen, oder daß ihr sterischer Faktor wieder abnimmt, wenn die Aktivierungsenergie stark überschritten wird.

Zusammenfassung.

In der vorliegenden Arbeit wurde Äthylbromid in der Gasphase bei Gegenwart von HBr oder DBr und Acetylen mit Neutronen aktiviert und untersucht, wieviel von dem aktivierten Brom nach dem Aktivieren in wasserlöslicher und wieviel in organisch gebundener Form vorliegt. Ist kein Acetylen zugegen, dann findet man

[1]) M. BODENSTEIN und H. LÜTKEMEYER, Z. physik. Chem. **114** (1925) 208.
[2]) Siehe: W. JOST, Z. physik. Chem. (B) **3** (1929) 95.

praktisch alles aktive Brom im Bromwasserstoff und somit in wasserlöslicher Form. Das Bromatom wird beim Neutroneneinfang in 97 bis 100% aller Fälle aus dem Äthylbromid losgerissen und tauscht dann mit dem Bromwasserstoff aus. Ist Acetylen zugegen, dann reagiert ein vom Partialdruck des Acetylens abhängiger Bruchteil der aktiven Bromteilchen mit dem Acetylen zu einer organischen Bromverbindung, ehe ein Austausch mit Bromwasserstoff stattfindet. Der vom Acetylen abgefangene Teil des aktiven Broms ist unabhängig vom Partialdruck des Bromwasserstoffes. Er ist unter sonst gleichen Bedingungen bei Anwesenheit von DBr größer, als von HBr. Seine Temperaturabhängigkeit ist gering. Er wird mit steigender Temperatur kleiner. Der Teil des aktiven Broms, der vom Acetylen abgefangen wird, wird durch die Anwesenheit eines Überschusses von CO_2 oder H_2 nicht wesentlich beeinflußt. Da die Möglichkeit besteht, daß beim Aktivieren das aktive Brom als geladenes Teilchen entsteht, wurde an zwei Elektroden im Reaktionsgefäß während des Aktivierens eine Spannung von 1000 Volt angelegt. Das elektrische Feld hatte keinen Einfluß auf das Ergebnis.

Diese experimentellen Befunde wurden eingehend diskutiert und unter anderem aus ihnen geschlossen, daß die Austauschreaktion $HBr + Br^*$ mehr als 100mal langsamer verläuft, als die Anlagerungsreaktion $C_2H_2 + Br^*$, die nach MÜLLER und SCHUMACHER im Zweierstoß und ohne Aktivierungswärme verläuft. Der Versuch mit Wasserstoffzusatz zeigt, daß die nach dem Aktivieren sehr energiereichen Br^*-Teilchen mit H_2 nicht merklich zu $HBr^* + H$ reagieren, obwohl diese Reaktion nur eine Aktivierungswärme von 17·6 kcal besitzt. Der sterische Faktor dieser Reaktion soll etwa 0·20 bis 0·25 betragen. Da jedoch jedes Teilchen nach dem Aktivieren sicher über fünf Zusammenstöße mit H_2 erfährt, deren Energie die zur Reaktion notwendige Aktivierungswärme überschreitet, muß angenommen werden, daß zumindest dann, wenn die Aktivierungsenergie wesentlich überschritten wird, der sterische Faktor bedeutend kleiner ist.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Das Verhalten von Bromwasserstoff bei Bromkernprozessen.

Von

Hans Sueß.

(Mit 2 Abbildungen im Text.)

(Eingegangen am 9. 12. 39.)

Durch den COMPTON-Rückstoß der beim Neutroneneinfang emittierten γ-Quanten wird die $H-Br$-Bindung im Bromwasserstoff wegen der geringen Masse des H-Atoms im allgemeinen primär nicht bis zum Zerreißen beansprucht. Es wird im folgenden gezeigt, daß auch in diesem Falle Br-Teilchen auftreten, die mit Acetylen reagieren. Ferner wird das Verhalten von HBr beim Übergang des 4·5-Stunden-Broms in das isomere 18-Minuten-Brom untersucht. Die in diesem Zusammenhang auftretenden Probleme werden diskutiert.

Einleitung.

Für das Zustandekommen einer chemischen Reaktion ist im allgemeinen eine bestimmte Energie nötig, die den reagierenden Molekülen als thermische Energie bei Zusammenstößen oder in Form von Lichtquanten zugeführt werden kann. Man unterscheidet daher thermische und photochemische Reaktionen, deren Studium uns unsere Kenntnis vom Mechanismus chemischer Reaktionen vermittelt. Der Gedanke ist verlockend, die für eine Reaktion nötige Energie auf anderem, neuem Wege zuzuführen und hierzu die bei Kernprozessen auftretende Rückstoßenergie emittierter γ-Quanten zu verwenden. Die Schwierigkeit, auf die man hierbei stößt, ist erstens die, daß diese Energie durch den Kernprozeß genau vorgegeben ist und zweitens, daß sie in der Regel die für chemische Reaktionen notwendige um ein Vielfaches überschreitet. Dazu kommt noch, daß die Angaben der Kernphysiker über die γ-Quantenemission beim Neutroneneinfang meist mehr qualitativer Natur sind und die Rückstoßenergien in vielen Fällen mit der notwendigen Genauigkeit nicht bekannt sind. Wenn auch aus diesen und anderen Gründen die in der vorliegenden Arbeit behandelten Probleme nicht durchweg einer abschließenden und eindeutigen Lösung zugeführt werden konnten, so sollen doch im Folgenden die Möglichkeiten aufgezeigt werden, in welcher Hinsicht weitere Untersuchungen dieser Art zur Lösung grundlegender Probleme reaktionskinetischer Art beitragen können.

Problemstellung.

Wie in der vorhergehenden Arbeit ausgeführt wurde, bewirkt die beim Neutroneneinfang auftretende γ-Strahlung in der Regel ein Zerreißen der Molekülbindung und ein Lostrennen des einfangenden Atoms von dem Molekülrest. In Fällen jedoch, bei denen ein schwerer Kern ein Neutron einfängt, der an ein besonders leichtes Atom, etwa an H, gebunden ist, muß das nicht der Fall sein.

Erhält in einem zweiatomigen Molekül der eine Atomkern mit der Masse M (Masse des zweiten Atoms $= m$) einen Impuls p, dann verteilt sich die Energie

$$E_M = \frac{p^2}{2M}$$

auf Translationsenergie des Gesamtschwerpunktes des Moleküls (E_{M+m}) und auf innere Energie des Moleküls (E_i), die zur Anregung oder Dissoziation führt.

$$E_M = E_{M+m} + E_i.$$

Nach dem Impulssatz ist

$$E_{M+m} = \frac{p^2}{2(M+m)}$$

und daher

$$E_i = \frac{p^2}{2M} \cdot \frac{m}{M+m}. \qquad (1)$$

Die Energie E_i, mit der die Molekülbindung beansprucht wird, ist daher um den Faktor $m/M+m$ kleiner als die insgesamt auf das emittierende Atom übertragene Energie. Voraussetzung hierbei ist, daß der Rückstoßimpuls primär nur auf den Kern übertragen wird, der das γ-Quant emittiert. Wäre das nicht der Fall, dann wäre die Energie der Bindungsbeanspruchung noch geringer.

Eine etwas gröbere Näherung, die für den Fall gilt, daß M groß ist gegen m, erhält man anschaulicher durch folgende Überlegung: Erhält in dem zweiatomigen Molekül das eine Atom mit der Masse M durch einen Stoß die Energie E_M, dann besitzen die Atome im ersten Augenblick eine Relativgeschwindigkeit $\sqrt{2E_M/M}$ zueinander. Die kinetische Energie, mit der der leichte Kern gegen den Potentialberg der Bindungskräfte anläuft, ist daher $E_M \cdot m/M$. Das ist auch die Energie E_i, mit der die Bindungskraft maximal beansprucht werden kann.

Die nächstliegenden Beispiele für Verbindungen, die demnach beim Neutroneneinfang primär nicht oder nur selten zerrissen werden, sind HBr und HJ. Bei HBr, mit dem wir uns in der vorliegenden Arbeit beschäftigen, beträgt die Bindungsenergie 85·7 kcal.

$$H + Br = HBr + 85{\cdot}7 \text{ kcal}.$$

Die insgesamt emittierte γ-Energie von $8 \cdot 10^6$ eV, der eine Energieübertragung auf das Br von 9000 kcal/Mol entspricht, kann zwar ein

Zerreißen bewirken, nach FLEISCHMANN[1]) wird jedoch diese Energie häufig in mehreren, im Mittel in nahezu zwei Quanten emittiert, deren mittlere Energie etwa $5 \cdot 10^6$ eV beträgt. Ein γ-Quant von $5 \cdot 10^6$ eV überträgt bei der Emission auf den *Br*-Kern eine Energie von etwa 3500 kcal/Mol; die *H—Br*-Bindung wird dann mit 44 kcal/Mol beansprucht. Nur in den seltenen Fällen, in denen ein Quant von über $7 \cdot 10^6$ eV emittiert wird oder die Impulse nahezu die gleiche Richtung haben, kann ein Zerreißen der Bindung erfolgen.

Es ist demnach nicht zu erwarten, daß *HBr* in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle während des Neutroneneinfangprozesses zerrissen wird, es besteht aber weiter die Möglichkeit, daß die energiereichen, raschfliegenden *HBr*-Moleküle sich bei Zusammenstößen mit anderen langsamen Molekülen zerschlagen. Energetisch besteht hierfür für jedes Molekül im Mittel bis etwa zum sechsten Zusammenstoß in einem gleichschweren Gas die Möglichkeit. Damit bei einem dieser Zusammenstöße ein Zerreißen der Molekülbindung eintritt, ist es notwendig, daß entweder die hohe Translationsenergie in Schwingungsenergie übergeht, oder daß durch die energiereichen Zusammenstöße eine außerordentliche Störung der Elektronenhülle, allenfalls bis zur Ionisation, stattfindet. Ob diese Prozesse unter den vorliegenden extremen Bedingungen eintreten, kann nicht vorhergesehen werden.

Es erscheint demnach von Interesse, zu untersuchen, ob auch beim Aktivieren von *HBr* das aktivierte Brom als Ion oder Atom auftritt oder ob die Bindung an den Wasserstoff erhalten bleibt. Die Möglichkeit hierzu bietet die Tatsache, über die in der vorhergehenden Arbeit berichtet wurde, daß durch Acetylen die aus den Molekülen losgerissenen Teilchen abgefangen und organisch gebunden werden, ehe sie mit Bromwasserstoff austauschen.

Ferner soll in der vorliegenden Arbeit untersucht werden, wie sich $H^{80}Br^*$ (Halbwertszeit 4·5 Stunden) beim Übergang in $H^{80}Br$ (Halbwertszeit 18 Minuten) verhält.

SEGRÈ, HALFORD und SEABORG[2]) haben festgestellt, daß sich aus tertiärem Butylbromid, das $^{80}Br^*$ enthält, bei Gegenwart von Wasser und Methylalkohol aktiver Bromwasserstoff bildet, der nur das 18-Minuten-Isomere enthält. Sie haben so den genetischen Zusammenhang der beiden Isomeren nachgewiesen und gezeigt, daß die beiden Isomere chemisch getrennt werden können. Die Autoren nehmen an, daß bei der durch „innere Umwandlung" hervorgerufene Emission eines Elek-

[1]) R. FLEISCHMANN, Z. Physik **103** (1936) 113. [2]) E. SEGRÈ, R. S. HALFORD und G. T. SEABORG, Physic. Rev. **55** (1939) 321.

trons die chemische Bindung zwar durch den Rückstoß nicht unmittelbar zerrissen wird, — hierzu würde die Rückstoßenergie nicht ausreichen — aber doch in einen angeregten Zustand versetzt wird, so daß das Butylbromidmolekül bei den folgenden Zusammenstößen mit H_2O oder CH_3OH verseift wird.

Ähnliche Versuche haben DE VAULT und LILBY[1]) angestellt. Sie haben aus einer Lösung, die $^{80}Br^*O_3^-$-Ionen enthielt, mit Silbernitrat $AgBr$ gefällt und gezeigt, daß der Niederschlag etwa 75% des aus dem $^{80}Br^*$ entstehenden ^{80}Br enthält.

Die bei dem Übergang von $^{80}Br^*$ in ^{80}Br emittierte Energie beträgt nach VALLEY und MCCREARY $4{\cdot}5 \cdot 10^4$ eV[2]). Der Rückstoß einer so weichen γ-Strahlung würde sicher bei weitem nicht ausreichen, um ein Zerreißen des Moleküls zu bewirken. Nun tritt hier „innere Umwandlung" auf, d. h. an Stelle des γ-Quants wird ein Elektron der K- oder L-Schale der Elektronenhülle emittiert. Aber auch der bei dieser Elektronenemission auftretende Rückstoß kann, wie die Rechnung zeigt, mechanisch die $H-Br$-Bindung bei weitem nicht zerreißen.

Es erscheint jedoch wahrscheinlich, daß das durch die Emission eines Elektrons einer inneren Schale hochangeregte $(HBr)^+$ beim Übergang in den stabilen Grundzustand in ein H-Atom und ein Br^+-Ion zerfällt. Ob dieser Zerfall eintritt und ob sich das entstandene Br^+ dem Acetylen gegenüber anders verhält, als die beim Neutroneneinfang entstehenden Teilchen sollte untersucht werden.

Schließlich wurden zum Vergleich zwei orientierende Versuche ausgeführt, bei denen aktivierte Bromatome in Gegenwart von Acetylen und Bromwasserstoff photochemisch aus radioaktivem Br_2 erzeugt wurden.

Das Verhalten von Bromwasserstoff beim Neutroneneinfang.

Die bei den Experimenten verwendete Apparatur und die Ausführung der Versuche wurde in der vorhergehenden Arbeit beschrieben.

Der Partialdruck des Bromwasserstoffes beim Aktivieren betrug bei diesen Versuchen 40 bis 50 mm, da sich bei höheren Drucken experimentelle Schwierigkeiten ergeben hatten. Die erhaltene Gesamtaktivität war demnach entsprechend geringer als bei den Versuchen mit Äthylbromid, bei denen der Br-Druck etwa 90 mm betrug; dem entsprechend waren die Ergebnisse wesentlich ungenauer. Nach Beendigung der Aktivierung und Entfernen der Neutronenquelle

[1]) DON C. DE VAULT und W. F. LILBY, Physic. Rev. 55 (1939) 322.
[2]) G. E. VALLEY und R. L. MCCREARY, Physic. Rev. 55 (1939) 666.

wurden 2 cm³ Äthylbromid in den Reaktionskolben verdampft und erst dann der Inhalt in der bekannten Weise auskondensiert. Es sollte so verhindert werden, daß etwas von den überaus geringen Mengen an organischen aktiven Bromverbindungen, die sich während des Aktivierens bilden, durch Adsorption an der Wand oder im Hahnfett verloren gehen.

In Abb. 1 ist die gefundene Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität gegen den Partialdruck des Acetylens

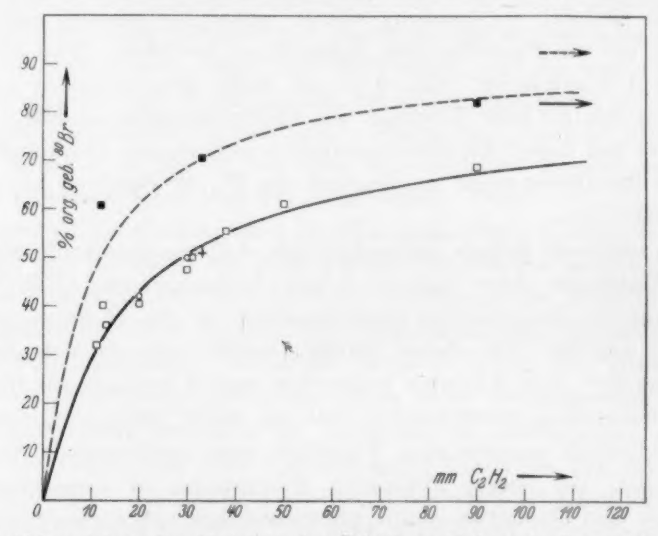


Abb. 1. Abhängigkeit der Aktivität der Äthylbromidphase in Prozenten der Gesamtaktivität vom Acetylenpartialdruck.

○ Versuche mit kurzer Aktivierungsdauer. □ Versuche mit langer Aktivierungsdauer. ■ Versuche mit *DBr*. + Versuch mit H_2-Zusatz.

aufgetragen. Wie ein Vergleich mit den auf S. 305 dargestellten Messungen zeigt, liegen die Werte für das beim Aktivieren von *HBr* vom Acetylen abgefangene aktive Brom niederer als die beim Aktivieren von Äthylbromid erhaltenen. Es hatte so nach den ersten Messungen den Anschein, als ob in der Tat ein Teil des *HBr* beim Neutroneneinfang nicht zerrissen werden würde. Es wurden daher zum Vergleich Versuche mit *DBr* ausgeführt. Bei *DBr* ist die Bindungsbeanspruchung durch den Compton-Rückstoß doppelt so groß als bei *HBr*, so daß erwartet werden muß, daß, wenn *HBr* teilweise zerrissen wird, bei *DBr* bereits praktisch in jedem Falle die Bindung

zerstört wird. Die Versuche ergaben, daß auch hier die Meßpunkte tiefer liegen als bei den entsprechenden Versuchen mit Äthylbromid. Die abweichenden Ergebnisse müssen daher eine andere Ursache haben. Es scheinen sogar, wie weitere Versuche ergaben, sowohl beim *HBr* als auch beim *DBr* mit zunehmendem Acetylenpartialdruck die Werte demselben Grenzwert zustreben, wie die bei den entsprechenden Versuchen mit Äthylbromid.

In Abb. 1 ist durch die Meßpunkte eine Kurve gelegt, die in gleicher Weise wie in der vorhergehenden Arbeit einer Abhängigkeit

$$\frac{S^*}{HBr^*} = \frac{a[C_2H_2]}{b + c[C_2H_2]}$$

mit dem gleichen Grenzwert für $[C_2H_2] \to \infty$ entspricht, die jedoch etwas flacher verläuft.

Anzeichen dafür, daß ein Teil des *HBr* beim Aktivieren nicht zerfällt, sind demnach nicht vorhanden.

Bei einem Versuch wurden 600 mm H_2 zugegeben. Das Ergebnis stimmte mit den anderen überein (Abb. 1). Falls ein Zerschlagen der *HBr*-Moleküle bei Zusammenstößen für die Spaltung verantwortlich ist, so muß dies demnach auch bei den bedeutend energieärmeren Stößen mit H_2 im gleichen Maße eintreten. Eine Ionisation durch Zusammenstöße ist in diesem Falle energetisch nicht möglich.

Darstellung von aktiviertem *HBr* und Br_2.

Durch bloßes Aktivieren der kleinen Mengen von *HBr* und Br_2, wie sie für die im folgenden beschriebenen Versuche benötigt wurden, mit der zur Verfügung stehenden Neutronenquelle aus 40 mg Radium war es nicht möglich, hinreichend aktive Produkte zu erhalten. Es war daher nötig, ein Verfahren zu suchen, das es gestattet, auf einfache Weise das beim Aktivieren größerer Mengen einer Bromverbindnug entstandene aktive *Br* in kleinen Mengen von gasförmigem *HBr*, *DBr* oder Br_2 zu konzentrieren. Folgendes Verfahren läßt sich rasch und einfach durchführen, so daß es auch bei Versuchen mit kurzlebigen Stoffen zweckmäßig ist. Es kann in gleicher Weise für die Halogene Chlor und Jod angewendet werden.

Zunächst wurde eine größere Menge Äthylbromid aktiviert, dann das aktive *Br* mit Wasser, dem etwas *NaBr* zugesetzt war, ausgeschüttelt und hierauf, nach Abtrennen des Äthylbromids, das *Br* mit $HgNO_3$ als Hg_2Br_2 gefällt. Die kleine Menge Quecksilberbromid wurde abfiltriert und vom Filter in einen Kolben ($^1/_2$ l) gebracht.

Der Kolben wurde evakuiert und das Hg_2Br_2 durch Erwärmen getrocknet. Hierauf wurde die gewünschte Menge von HBr oder Br_2 in den Kolben eingelassen und das Hg_2Br_2 mehrmals im Kolben durch Erhitzen mit der Flamme an kältere Stellen sublimiert. Das Hg_2Br_2 tauscht hierbei mit dem Gas das aktive Brom aus.

Das Verhalten von $H^{80}Br^*$ beim Übergang in $H^{80}Br$.

Bei der Herstellung des radioaktiven Bromwasserstoffes in der oben angegebenen Weise wurde das Äthylbromid etwa 12 Stunden lang aktiviert, so daß die 4·5-Stunden-Periode voll, die 36-Stunden-Perioden nur sehr wenig angeklungen war. Der aktive Bromwasserstoff wurde mit Äthylbromid, Acetylen oder beidem in den gleichen Reaktionskolben gebracht, in dem die anderen Versuche ausgeführt worden waren. Sein Partialdruck betrug dort 10 mm. Die Gase wurden 1·5 Stunden im Reaktionskolben belassen und dann in der angegeben Weise in 2 cm³ Wasser gelöst bzw. ausgefroren. Die Zeit seit der Unterbrechung der Aktivierung betrug dann etwa 4 Stunden. In dieser Zeit war die ursprünglich vorhandene 18-Minuten-Aktivität vollkommen abgeklungen. Die Aktivität der beiden Phasen von je 2 cm³ Wasser und Äthylbromid wurden sodann abwechselnd einige Minuten hindurch gemessen und die Zahl der vom Zählrohr pro Minute angezeigten Teilchen festgestellt. Die Summen der in beiden Phasen pro Minute gezählten Teilchen betrug 200 bis 250.

Bei dem ersten Versuch wurden 10 mm aktives HBr mit 2 cm³ (82 mm) Äthylbromid in den Kolben gebracht. Obwohl die wässerige Phase 245 Teilchen pro Minute ergab, war das Äthylbromid inaktiv geblieben. Ein Austausch von aktivem Brom mit Äthylbromid findet auch in diesem Falle, bei dem geladene Teilchen auftreten, sicher nicht statt.

Drei Versuche wurden mit 10 mm aktivem HBr und 30 mm C_2H_2 in der angegebenen Weise ausgeführt. Bei einem dieser Versuche war außerdem auch 82 mm Äthylbromiddampf anwesend. Alle drei Versuche hatten das gleiche Ergebnis. Beim Übergang des 4·5-Stunden-Isomeren ($H^{80}Br^*$) in das 18-Minuten-Isomere ($H^{80}Br$) reagiert ein großer Teil mit dem Acetylen. Die Äthylbromidphase, in der dieses organisch gebundene Brom (S^*) gelöst ist, enthält eine Aktivität, die mit einer Halbwertszeit von 18 Minuten abklingt, während die Aktivität des im Wasser gelösten HBr zunächst ansteigt, bis das ^{80}Br, das während des Versuches vom Acetylen abgefangen wurde, wieder

aus dem $^{80}Br^*$ nachgebildet ist (Abb. 2). Die Summe der Aktivitäten der beiden Phasen muß mit einer Halbwertszeit von 4·5 Stunden sinken. Extrapoliert man die Messungen bis zu dem Zeitpunkt der Unterbrechung des Versuches und des Kondensierens der Gase, dann erhält man mit den anderen Versuchsergebnissen vergleichbare Größen, nämlich den Teil des ^{80}Br, der mit dem Acetylen reagiert, zu dem, der mit Bromwasserstoff ausgetauscht hat. Die bei der Umwandlung von $^{80}Br^*$ in ^{80}Br auftretende weiche Strahlung wird vom Zählrohr nicht registriert.

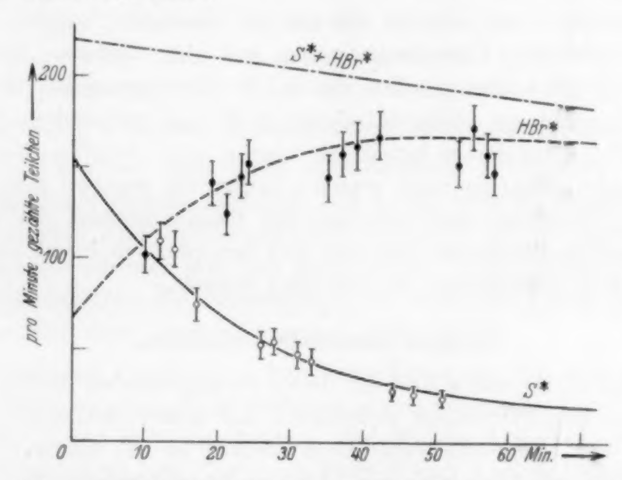


Abb. 2. Zeitabhängigkeit der Aktivität der beiden Phasen. S^* = Aktivität der Äthylbromidphase (18-Minuten-Periode). $S^* + HBr^*$ = berechnete Summe der Aktivitäten (4·5-Stunden-Periode).

Die drei Versuche ergaben, daß bei 30 mm Acetylenpartialdruck $70 \pm 2\%$ des bei der Umwandlung sich bildenden ^{80}Br mit dem Acetylen reagiert. Wenn man annimmt, daß auch der Rest nicht im ursprünglichen Molekül verbleibt, sondern durch Austausch in das HBr gelangt, dann stimmt dieser Wert überein mit dem, der für das vom Acetylen abgefangene aktive Brom beim Aktivieren von Äthylbromid erhalten wurde.

Photochemische Versuche mit ^{82}Br.

Es schien von Interesse, zu sehen, ob photochemisch erzeugte Br-Atome mit HBr und C_2H_2 im gleichen Verhältnis reagieren, wie die bei Kernprozessen gebildeten Br-Teilchen. Es wurden hierzu zwei

orientierende Versuche ausgeführt, bei denen 1 bis 2 mm Br_2, das ^{82}Br (Halbwertszeit 36 Stunden) enthielt, in einem 5-l-Kolben mit 20 mm HBr bzw. DBr und 30 mm C_2H_2 zusammengebracht wurde. Es wurde dann einige Sekunden mit einer Quecksilber-Quarzlampe belichtet, bis die Färbung des Br-Dampfes verschwunden war, dann die Gase zusammen mit Äthylbromid kondensiert bzw. in Wasser gelöst und die Aktivität der beiden Phasen gemessen. Mit jeder Phase wurden etwa 200 Zählrohrstöße gezählt; die Aktivität betrug rund 10 Stöße/Min. Der Versuch mit HBr ergab, daß 45%, der mit DBr, daß 50% des aktiven Broms mit Acetylen reagiert hatten. Eine quantitative Übereinstimmung mit den anderen Versuchen konnte nicht erwartet werden, da das in einer gegenüber dem HBr bzw. DBr nicht zu vernachlässigenden Menge vorhandene Br_2 sich an den Folgereaktionen beteiligen konnte und überdies Wandreaktionen nicht ausgeschlossen waren. Immerhin ergaben diese orientierenden Versuche, daß zwischen der Reaktionsweise der bei den Kernprozessen gebildeten Teilchen und den photochemisch erzeugten Atomen kein qualitativer Unterschied besteht.

Zusammenfassende Diskussion.

In der vorliegenden und der dieser vorangehenden Arbeit wurden vier verschiedene Prozesse untersucht, bei denen radioaktives Brom beteiligt war. Es sollte festgestellt werden, ob bei diesen Prozessen aktive Bromteilchen auftreten. Hierzu wurde untersucht, wie das aktive Brom bei Anwesenheit von Bromwasserstoff und Acetylen reagiert. Die vier Prozesse, die das aktive, reaktionsfähige Brom lieferten, waren folgende:

1. Neutroneneinfang von Äthylbromid.

2. Neutroneneinfang von HBr und DBr.

3. Übergang von $H^{80}Br^*$ (Halbwertszeit 4·5 Stunden) in $H^{80}Br$ (Halbwertszeit 18 Minuten).

4. Photochemische Atombildung aus $^{82}Br_2$.

Im Falle 1 entsteht das reaktionsfähige aktive Brom als Br-Atom oder Br-Ion beim Zerreißen der Molekülbindung durch den Compton-Rückstoß der beim Neutroneneinfang ausgesandten γ-Quanten.

Im Falle 2 reicht die beim Neutroneneinfang auftretende Rückstoßenergie der emittierten γ-Quanten im allgemeinen nicht aus, um die Molekülbindung zu zerreißen. Es entstehen primär im Mittel

mit etwa 45 kcal angeregte Moleküle mit sehr hoher Translationsenergie. Daß diese angeregten *HBr*-Moleküle bimolekular mit dem Acetylen reagieren können, erscheint wenig wahrscheinlich, da eine entsprechende thermische Reaktion mit so geringer Aktivierungsenergie nicht bekannt ist. Viel wahrscheinlicher ist es, daß die energiereichen Moleküle bei Zusammenstößen mit langsamen Molekülen zerreißen. Bei *DBr* wird im Mittel die Molekülbindung mit einer Schwingungsenergie von etwa 90 kcal angeregt. Diese reicht aus, um die Moleküle in Atome (nicht in Ionen) zu zerreißen.

Im Falle 3 entsteht primär ein in der Elektronenhülle hochangeregtes $(HBr)^+$, das, wie man anzunehmen hat, beim Übergang in den Grundzustand in ein *H*-Atom und ein Br^+-Ion zerfällt.

Im Falle 4 werden photochemisch *Br*-Atome gebildet.

Die auf diese vier Arten entstandenen *Br*-Teilchen verhielten sich qualitativ gleich. Ein Teil von ihnen tauscht bei Anwesenheit von Acetylen und Bromwasserstoff mit dem Bromwasserstoff aus, während ein anderer mit dem Acetylen zu einer organischen *Br*-Verbindung reagiert. Bei Anwesenheit von *DBr* statt *HBr* ist der Anteil, der mit dem Acetylen reagiert, stets größer.

Bei 2 und 4 (primär sicher keine Ionen) ist die Menge der vom Acetylen abgefangenen *Br*-Teilchen etwas kleiner als bei 1 (vielleicht Ionen) und bei 3 (sicher Ionen). Bei 30 mm Acetylen reagieren im Falle 1 und 3 68 bzw. 70%, im Falle 2 und 4 etwa 45 bis 50% mit dem Acetylen. Dieser Befund könnte zu der Vermutung Anlaß geben, daß in den Fällen, in denen Ionen gebildet werden, diese bevorzugt mit dem Acetylen reagieren. Es ist jedoch möglich, daß dieser Unterschied durch verschiedenen Verlauf der bei der Stabilisierung des C_2H_2Br-Radikals eintretenden Folgereaktionen verursacht wird. Man hat dann anzunehmen, daß *Br*-Ionen, sofern sie gebildet werden, ihre Ladung an die anderen, leichter ionisierbaren Teilchen abgeben, bevor sie chemisch reagieren. Versuche mit anderen Gasen, die *Br*-Atome abfangen, wie etwa Äthylen, könnten weiter zur Klärung dieser Fragen beitragen.

Weitergehende Schlüsse reaktionskinetischer Art aus der Tatsache zu ziehen, daß beim Aktivieren von *HBr* freie *Br*-Teilchen entstehen, wird erst möglich sein, wenn genauere kernphysikalische Angaben über den γ-Emissionsprozeß beim Neutroneneinfang vorliegen und analoge Versuche mit *HJ* ausgeführt worden sind.

Die äußeren Umstände gestatten es augenblicklich nicht, auf weitere zahlreiche Fragen, zu denen die vorliegende Arbeit anregt, näher einzugehen und die Feinheiten der aufgeworfenen Probleme eingehender zu untersuchen.

Herrn Prof. P. Harteck danke ich für das Interesse, welches er dieser Arbeit entgegengebracht hat. Herrn Dr. H. Jensen habe ich für die zahlreichen Diskussionen über kernphysikalische Fragen zu danken. Die Neutronenquelle, die die Versuche ermöglichte, ist von der Deutschen Forschungsgemeinschaft dem Institut zur Verfügung gestellt worden.

Hamburg, Institut für physikalische Chemie der Universität.

Über die Dipolmomente und innermolekulare Assoziation von mehrwertigen Alkoholen.

Von

Yin Lin Wang.

(Mitteilung aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Halle-Wittenberg.)

(Eingegangen am 23. 12. 39.)

Es werden Messungen der Dichten und der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen des Wassers und einiger mehrwertiger Alkohole in Dioxan und von Äthylmercaptan in Benzol mitgeteilt. Aus diesen Messungen werden die Dipolmomente der genannten Stoffe bestimmt und kurz diskutiert.

Im Rahmen einer größeren Untersuchung über den Ordnungszustand der Moleküle in Flüssigkeiten mußten Messungen der Konzentrations- und Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten und der Dichten von Lösungen von Wasser und einigen mehrwertigen Alkoholen in Dioxan und von Äthylmercaptan in Benzol ausgeführt werden. Aus diesen Messungen können unter anderen die Dipolmomente der genannten Verbindungen bestimmt werden, über die im folgenden berichtet werden soll.

Die Messungen der Dielektrizitätskonstanten wurde mit einer Genauigkeit von etwa 1‰ mit der bereits früher beschriebenen, auf dem Schwebungsverfahren beruhenden Apparatur des Instituts ausgeführt[1]). Die Dichten wurden mit einem einfachen Dilatometer von etwa 75 cm^3 Inhalt in einem ebenfalls beschriebenen Verfahren auf etwa 0·03‰ genau gemessen[2]).

Die Verschiebungspolarisation P_1'' der gelösten Stoffe wurde aus der Atomrefraktion für unendlich lange Wellenlängen additiv bestimmt[3]), wobei das Ultrarotglied zu 15% der Elektronenverschiebungspolarisation angesetzt wurde. Die so gewonnenen Werte der Orientierungspolarisation P_1' der gelösten Stoffe wurden graphisch auf unendlich kleine Verdünnung extrapoliert. Alle Substanzen wur-

---

[1]) K. L. Wolf und J. W. Gross, Z. physik. Chem. (B) **14** (1930) 305. Chr. Hennings, Diss. Kiel 1935. H. Harms, Diss. Würzburg 1937. [2]) H. Harms, loc. cit. [3]) Siehe O. Fuchs und K. L. Wolf, Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik, Bd. VI, I B. Leipzig 1935. S. 262/263.

den sorgfältig gereinigt, wobei insbesondere auf Wasserfreiheit zu achten war.

Die Reinheit der Substanzen möge durch die in den Tabellen angegebenen Dichten der reinen Stoffe charakterisiert sein. Das Dioxan wurde mehrmals über Natrium abdestilliert und sorgfältig vor Berührung mit Luft bewahrt. Die Konstanz seiner Eigenschaften möge aus den Werten der Dichte des zu verschiedenen Zeiten gewonnenen Lösungsmittels ersehen werden[1]). Das (auch zur Eichung verwandte) Benzol ist „Benzol kristallisierbar zur Analyse", das über Natrium abdestilliert wurde.

Die Messungen wurden bei 15° und 30° C ausgeführt. Die Temperaturen wurden in großen Thermostaten mit einer Genauigkeit von etwa 0·005° gleichbleibend gehalten, wobei zur Regulierung der höheren Temperaturen ein Kontaktthermometer und Heizlampen, zur Herstellung der tieferen Temperaturen der früher beschriebene magnetisch geschaltete Hahn[2]) verwandt wurde. Die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle 1 bis 7 wiedergegeben; die aus ihnen berechneten Dipolmomente sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 1. Wasser (*HOH*).

Molenbruch c_1	ϱ 15°	ϱ 30°	ε 15°	ε 30°	P'_1 15°	P'_1 30°
0·00000	1·03890	1·02207	2·224	2·200		
0·07014	1·03915	1·02246	2·691	2·626	81·5	77·0
0·09469	1·03934	1·02273	2·896	2·817	81·4	77·7
0·00000	1·03885	1·02202	2·232	2·203		
0·01005		1·02204		2·255		75·1
0·01501	1·03886	1·02205	2·318	2·283	78·7	76·5
0·02002	1·03886	1·02207	2·350	2·311	80·4	75·8
0·02517	1·03887	1·02210	2·379	2·335	78·9	73·8
0·03519	1·03887	1·02214	2·445	2·398	80·0	76·1

$_0P'_1$ { 78·0 ± 1 (15° C); $\mu_{15} = 1{\cdot}91 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.
{ 74·5 ± 2 (30° C); $\mu_{30} = 1{\cdot}91 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

[1]) Die Dielektrizitätskonstante des Dioxans beträgt 2·227 bei 15° und 2·201 bei 30°. Diese Werte ergeben sich als Mittelwerte aus vielen an verschiedenen Dioxanproben gewonnenen Messungen. Lediglich zwei Proben wiesen Werte auf, die etwas mehr abweichen, als der Fehlergrenze entspricht. Es handelt sich um geringe Änderungen, die das Dioxan erfährt, wenn es nicht sehr sorgfältig gegen Luft abgeschlossen wird. Die Dichten betragen 1·0389 bei 15° und 1·0221 bei 30° bezogen auf Wasser von 4°. [2]) H. Harms, H. Rössler und K. L. Wolf, Z. physik. Chem. (B) **36** (1937) 237; H. Rössler, Diss. Halle 1939.

Tabelle 2. Glykol ($HOCH_2 \cdot CH_2OH$).

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03883	1·02205	2·232	2·196		
0·02442	1·04027	1·02360	2·422	2·375	104·6	101·8
0·04556	1·04151	1·02493	2·609	2·553	106·0	103·8
0·06918	1·04290	1·02643	2·842	2·767	106·7	103·5
0·07776	1·04341	1·02697	2·927	2·834	105·9	101·2
0·10410	1·04496	1·02864	3·227	3·112	105·7	101·6
0·14663	1·04759	1·03153	3·762	3·587	103·1	98·7
0·26676	1·05571	1·04047	5·743	5·392	92·4	89·9
0·38674	1·06384	1·04933	8·598	8·040	80·6	79·6
0·58528	1·07861	1·06557	15·91	15·27	62·3	62·9
0·79775	1·09729	1·08542	28·73	27·97	46·9	47·5
1·00000	1·11605	1·10567	46·66		35·9	

$_0P'_1$ { 102 ± 3 (15° C); $\mu_{15} = 2{\cdot}18 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.
  101 ± 3 (30° C); $\mu_{30} = 2{\cdot}20 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 3. Butandiol-(1, 4) ($HOH_2C \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot CH_2OH$).

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03893	1·02210	2·228	2·209		
0·01687	1·03861	1·02197	2·383	2·351	124·9	118·0
0·02749	1·03840	1·02189	2·493	2·455	128·2	122·3
0·04759	1·03801	1·02168	2·714	2·659	129·6	123·7
0·07106	1·03756	1·02150	3·018	2·938	132·7	126·8
0·09099	1·03722	1·02132	3·290	3·169	132·3	124·6
0·18891	1·03555	1·02054	4·804	4·516	120·5	114·7
0·38936	1·03207	1·01883	9·400	8·678	97·7	95·6
0·58721	1·02846	1·01676	16·37	14·95	79·7	79·0
0·80401	1·02391	1·01365	24·14	22·00	63·8	63·7
1·00000	1·01905	1·01000	32·90	30·16	54·2	54·3

$_0P'_1$ { $124{\cdot}0 \pm 2$ (15° C); $\mu_{15} = 2{\cdot}40 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.
  $116{\cdot}5 \pm 2$ (30° C); $\mu_{30} = 2{\cdot}39 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 4. Dekandiol-(1, 10) [$HOH_2C \cdot (CH_2)_8 \cdot CH_2OH$] bei 15° C.

Molenbruch c_1	ϱ	ε	P'_1
0·00000	1·03901	2·224	
0·01184	1·03572	2·328	121·6
0·01243	1·03556	2·336	124·6
0·01465	1·03499	2·360	127·5
0·01763	1·03422	2·389	128·7

$_0P'_1 = 116 \pm 5$ (15° C); $\mu_{15} = 2{\cdot}36 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}03 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 5. Glycerin ($HOH_2C \cdot CHOH \cdot CH_2OH$).

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03901	1·02220	2·224	2·200		
0·01468	1·04210	1·02541	2·389	2·352	151·2	144·4
0·02436	1·04413	1·02751	2·502	2·457	149·4	142·4
0·03935	1·04732	1·03084	2·683	2·631	146·7	142·0
0·04810	1·04916	1·03275	2·800	2·743	146·5	142·8
0·83715	1·22362	1·21347				
0·94969	1·24839	1·23858				
1·00000	1·25890	1·24972				

$_0P'_1$ { $152{\cdot}5 \pm 2$ (15° C); $\mu_{15} = 2{\cdot}67 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.
144 ± 2 (30° C); $\mu_{30} = 2{\cdot}66 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 6. Trimethyloläthan [$H_3C \cdot C(CH_2OH)_3$].

Molenbruch c_1	ϱ		ε		P'_1	
	15°	30°	15°	30°	15°	30°
0·00000	1·03908	1·02230	2·227	2·202		
0·00601	1·03986	1·02313	2·300	2·270	165·7	160·0
0·00000	1·03897	1·02216	2·228	2·202		
0·00715	1·04007	1·02331	2·317	2·287	170·0	167·1
0·00863	1·04028	1·02355	2·337	2·305	172·1	167·3
0·00938	1·04040	1·02369	2·351	2·316	178·1	169·8

$_0P'_1$ { 160 ± 10 (15° C); $\mu_{15} = 2{\cdot}76 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}08 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.
155 ± 12 (30° C); $\mu_{30} = 2{\cdot}76 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}10 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 7. Äthylmercaptan ($H_3C \cdot CH_2SH$) bei 15° C.

Molenbruch c_1	ϱ	ε	P'_1
0·00000	0·88408	2·292	
0·01620	0·88344	2·309	16·2
0·03045	0·88284	2·369	36·5
0·04693	0·88222	2·427	41·0
0·09074	0·88048	2·569	41·6
0·12388	0·87919	2·676	40·1
0·14287	0·87843	2·742	41·1
0·16136	0·87768	2·801	40·8
0·24591	0·87434	3·086	38·6
0·73257	0·85425	5·244	31·1
0·92474	0·84558	6·348	28·4
1·00000	0·84204	6·912	27·6

$_0P'_1 = 40{\cdot}5 \pm 1$ (15° C); $\mu_{15} = 1{\cdot}38 \cdot 10^{-18} \pm 0{\cdot}02 \cdot 10^{-18}$ e.s.E.

Tabelle 8.

Stoff	$\mu \cdot 10^{-18}$ e.s.E.	
	15° C	30° C
Wasser	1·91	1·91
Glykol	2·18	2·20
Butandiol-(1, 4)	2·40	2·39
Dekandiol-(1, 10)	2·36	—
Glycerin	2·67	2·66
asym. Trimethyloläthan	2·76	2·76
Äthylmercaptan	1·38	—

Von Interesse sind zunächst die Dipolmomente der Dipole. Diese waren bereits früher teilweise von SMYTH und WALLS[1]) bestimmt worden, wurden jedoch später[2]) von den genannten Autoren selbst als etwas zu hoch bezeichnet. Unsere Messungen ergeben tatsächlich etwas kleinere Werte. Das Moment, das sich bei völliger Unabhängigkeit beider *OH*-Gruppen („freie Drehbarkeit") berechnet, beträgt[3]) $2·4 \cdot 10^{-18}$. Unsere Messung ergibt — in Übereinstimmung mit den chemischen Methoden[4]) — daß beim Glykol die Transstellung beider *OH*-Gruppen durch intramolekulare Dipolrichtkräfte bevorzugt wird. Dagegen ist bereits beim Butandiol-(1, 4) der für den Zustand freier Drehbarkeit zu erwartende Wert erreicht, der dann bei weiterer Verlängerung der beide *OH*-Gruppen trennenden CH_2-Kette erhalten bleibt. Die Behinderung der *OH*-Gruppen beim Glykol äußert sich unter anderen auch darin, daß die Polarisation P_1' mit wachsender Konzentration nicht mehr so deutlich ein Maximum erreicht, wie beim Butandiol; die intramolekulare Assoziation wirkt also der zwischenmolekularen merklich entgegen. Dabei ist zu beachten, daß Dioxan ein Lösungsmittel ist, das sehr stark entassoziierend wirkt; da diese Wirkung sich auch auf die intramolekulare Assoziation („Aufhebung der freien Drehbarkeit") bezieht, wäre, wenn Glykol sich in einem Lösungsmittel wie Cyclohexan lösen würde, ein noch kleineres und von dem Moment des Butandiols noch mehr ver-

---

[1]) C. P. SMYTH und W. S. WALLS, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 2115. [2]) C. P. SMYTH und W. S. WALLS, J. Amer. chem. Soc. **54** (1932) 2261. [3]) O. FUCHS und K. L. WOLF, loc. cit., S. 403. [4]) S. H. HERMANNS, Z. physik. Chem. **113** (1924) 338. J. BÖESEKEN, Bull. Soc. chim. Belgique **37** (1928) 385. J. ORTHNER und G. FREYSS, Liebigs Ann. Chem. **484** (1930) 131. G. FREYSS, Diss. Karlsruhe 1930.

schiedenes Moment zu erwarten. Gerade deshalb aber, weil das Dioxan in Wechselwirkung mit den *OH*-Gruppen tritt, ist es in der Lage, Stoffe wie Glykol und Wasser zu lösen.

Glycerin hat ein Dipolmoment, das kleiner ist als der Wert $2{\cdot}9_5 \cdot 10^{-18}$, der bei völliger Unabhängigkeit der *OH*-Gruppen gefunden werden mußte. Bei Trimethyloläthan ist das gefundene Dipolmoment ebenfalls noch deutlich kleiner als das bei freier Drehbarkeit zu erwartende; doch entspricht es der größeren mittleren Entfernung der *OH*-Gruppen, daß der Momentwert näher bei dem für freie Drehbarkeit errechneten Wert liegt.

Zu danken habe ich Herrn Prof. K. L. Wolf für die Anregung und das Interesse an meiner Arbeit, den Werken Ludwigshafen und Merseburg der I.G.-Farbenindustrie für Überlassung der Substanzen und Herrn Dr. H. Rössler für Hilfe beim Reinigen derselben. — Die Apparatur zur Messung der Dielektrizitätskonstanten ist in wesentlichen Teilen von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt.

Für die Schriftleitung verantwortlich: Professor Dr. Max Bodenstein, Berlin NW 7, Bunsenstraße 1.
Für die Anzeigen verantwortlich: Kurt Schuster, Leipzig. — Anzeigenpreise laut Preisliste Nr. 2.
Verlag: Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H., Leipzig C 1, Sternwartenstraße 8.
Druck von Breitkopf & Härtel in Leipzig.